

SÉRIE A, n° 3570

N° D'ORDRE :

4442

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES I. PANKOVE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉMISSION INFRA-ROUGE DANS LE GERMANIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 octobre 1960 devant la Commission d'examen.

MM. AIGRAIN.....	<i>Président.</i>
FRIEDEL.....	} <i>Examineurs.</i>
D. CURIE.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1961

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 3570

N° D'ORDRE :

4442

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES I. PANKOVE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉMISSION INFRA-
ROUGE DANS LE GERMANIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 octobre 1960 devant la Commission d'examen.

MM. AIGRAIN..... *Président.*

FRIEDEL..... } *Examineurs.*
D. CURIE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1961

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	QUELET	T	Chimie organique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	COUVILLIER	T	Micropaléontologie.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	JUNG	T	Pétrographie.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffract. électronique.
PLANTEFOL	T	Botanique.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
BOULGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	PRUVOST	T	Géologie.
WYART	T	Minéralogie.	AMIEL	T	Chimie générale.
TEISSIER	T	Zoologie.	HOCART	T	Minéralogie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (Orsay).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	COUTEAUX	T	Biol. animale (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiologie générale.	MAY	T	Zoologie (Orsay).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	CHOQUET	T	Théor. des fonctions et Topologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	FELDMANN	T	Biol. végétale marine.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	GUNIER	T	Physique des Solides.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	JOST	T	Physiologie comparée.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	FORTET	T	Calcul des prob. et physique mathématique.
COULOMB	T	Physique du Globe.	SCHWARTZ	T	Calc. diff. et Intégr.
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
CHIMÉTIEN	T	Chimie minérale.	MALAVARD	T	Aviation.
P. DRACH	T	Zoologie.	BUELOT	T	Calcul différentiel.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	NORMANT	T	Synthèse organique.
EPHROSSI	T	Génétique.	BÉNARD	T	Chimie minérale.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	BUYAT	T	Botanique (E.N.S.).
RIVIÈRE	T	Géol. (S.P.C.N.) (Orsay).	DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
GAUTHERET	T	Biol. végétale (P.C.B.).	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
A. THOMAS	T	Biol. cellulaire.	FLRICH	T	Physiologie végétale.
ARNULF	T	Optique appliquée.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	CHADEFAUD	T	Botanique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiol. générale.
DANJON	T	Astronomie.	SALEM	T	Mathématiques générales.
PETIT	T	Biologie maritime.	LELONG	T	Mathématiques générales.
QUÉNEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
GALLIEN	T	Embryologie.	EDRESMANN	T	Topologie algébrique.
EICHHORN	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
DE CUGNAC	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).	GLANGEAUD	T	Géogr. physique et Géologie dynamique.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	PISOT	T	Techniques mathém. de la Physique.
L'HÉRITIER	T	Génétique.	E. ROCH	T	Géologie.
GUIVET	T	Radioélectricité.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
PONCIN	T	Mécanique générale.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
			LENNUER	T	Physique (M.G.P.).
			RIZET		Génétique.



PROFESSEURS (suite)

ROUTHIER	T	Géologie appliquée.	BERTHELOT	Physique nucléaire et
M ^{me} TONNELAT	T	Relativité.		Radioactivité.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	BRICARD	Météorologie et Physi-
SOUGHAY	T	Chimie générale.		que de l'atmosphère.
AIGRAIN	T	Electrotechn. générale.	M ^{me} ALBE-FESSARD.	Psychophysiol.
BRUSSET		Chimie minérale.	FRIEDEL	Physique des Solides.
M. LÉVY	T	Physique théorique des	M. JULIA	Étude des molécules orga-
		hautes énergies.		niques complexes.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	LENDER	Biol. animale (S.P.C.N.)
M ^{me} HUREL-PY		Biol. vég. (P.C.B.).		(Orsay).
PIAUX		Chimie (M.P.C.).	MAGAT	Physico-chim. des rayon-
BRUS	T	Mécanique expér. des		nements.
		Fluides.	M ^{me} QUINTIN	T Electrochimie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	MONOD	T Chimie du métabolisme.
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	BENOIT	T Physiologie animale.
M ^{me} LELONG	T	Mathém. (E.N.S.).	DE POSSEL	T Analyse numérique.
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	CHARLOT	T Chimie analytique.
COTTE	T	Physique (Orsay).	HAÏSSINSKY	T Radiochimie.
J. E. DUBOIS	T	Chimie organique.	LEMÉE	T Physiologie (B.M.P.V.)
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).	GUÉRIN	T Chimie (M.P.C.).
André MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).	M. CHATELET	Chimie (S.P.C.N.).
OLMER	T	Energétique générale.	JEAN	Physique nucléaire et
ROUAULT	T	Physique générale.		radioactivité.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	MATTLER	Physique (S.P.C.N.).
BARCHIEWITZ	T	Chimie physique.	Louis MICHEL	Physique théorique des
BROSSEL	T	Physique atomique.		hautes énergies.
BUSER		Physiologie comparée.	RUMPF	Chimie (P.C.B.).
CAMUS		Physiol. vég. (3 ^e cycle).	BERGERARD	Zoologie (Orsay).
CASTAING		Physique générale.	BERTEN	Electronique.
CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.	BOUSSIÈRES	Chimie des Radioéléments.
MOYSE	T	Physiol. vég. (Orsay).	M ^{me} COUTURE	Physique (P.C.B.).
PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).	ELLENBERGER	Géologie structurale et
POSSOMPES	T	Zoologie.		Géologie appliquée.
PULLMAN		Chimie théorique.	FRANC	Biologie animale.
TEILLAC		Physique nucléaire et	SCHNELL	Botanique tropicale.
		Radioactivité.	STOLKOWSKI	Physiologie générale.
TONNELAT		Biol. physico-chimique.	ACHER	Chimie biol. (Orsay).
VILLE	T	Économétrie.	BAUDOIN	Biologie animale (P.C.B.).
WILLEMART		Chimie (P.C.B.).	BEAUMONT	Biol. animale (S.P.C.N.).
Doné	T	Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).	FLAMONT	Géophysique Ionosphère.
FREYMAN	T	Physique générale.	BOURREAU	Biol. végétale (S.P.C.N.)
GUINOCHE	T	Biol. vég. (Orsay).		(Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).	D. CURIE	Physique (M.G.P.).
M ^{me} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).	DURAND-DELGA	Géologie.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et	FRÉON	Chimie (P.C.B.).
		théorie des groupes.	HELLER	Physiologie végétale.
ARNOULT	T	Electronique.	TORTRAT	Calcul des probabilités.
CHAFELLE	T	Physique (M.P.C.) (Orsay)	CALLEUX	Géologie (S.P.C.N.).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).	MAGNAN	Physique (M.P.C.).
DENY	T	Mathématiques (M.G.P.).	DAUDEL	Mécanique ondulatoire
GERMAIN	T	Mécanique théorique des		appliquée à la Chimie
		fluides.		théorique et à la Physi-
G. LUCAS	T	Géologie.		que nucléaire.
AILLARD		Chimie physique.	M ^{me} FOURCROY	Biol. végétale (S.P.C.N.).

Secrétaire Général C. MONIER

Ce travail a été en partie effectué au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure. Je tiens à remercier son Directeur, M. le Professeur Y. Rocard pour m'avoir accueilli.

Je veux aussi exprimer ma reconnaissance à M. le Professeur P. Aigrain qui m'a inspiré dans ce travail.

Je remercie M. C. Benoit à la Guillaume qui m'a initié aux méthodes de la spectroscopie infrarouge.

Je dois exprimer ma gratitude envers la direction des Laboratoires de la Radio Corporation of America pour m'avoir honoré d'une bourse et pour avoir permis ce travail.

Enfin je remercie mes collègues, tant à Paris qu'à Princeton pour leurs conseils et encouragements.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉMISSION INFRAROUGE DANS LE GERMANIUM (*) (1)

Par JACQUES I. PANKOVE

INTRODUCTION

L'étude des propriétés optiques des semi-conducteurs permet de mesurer directement l'énergie des niveaux qui peuvent être occupés par les électrons. On peut aussi déduire de telles études les probabilités des transitions entre ces niveaux, calculer leurs sections de capture, leur densité et leur peuplement. La plupart de ces mesures ont été des mesures d'absorption.

L'émission peut fournir des renseignements supplémentaires. Mais l'émission est souvent plus difficile à mesurer que l'absorption parce que l'intensité du rayonnement est souvent trop faible.

La luminescence infrarouge a été étudiée par relativement peu de chercheurs. Haynes et ses collaborateurs ont découvert l'émission due à la recombinaison indirecte (1) entre électrons et trous, puis celle due à la recombinaison directe (2) à $K = 0$; avec un pouvoir résolvant plus grand ils ont mis en évidence une série de bandes rapprochées qui représentent les transitions indirectes avec émission et absorption de phonons optiques et acoustiques (3). Benoit à la Guillaume et ses collaborateurs au laboratoire du Professeur Aigrain à l'École Normale Supérieure ont, grâce à un système optique astucieux, découvert une émission attribuée à un effet trou chaud (4) et une autre émission due à la recombinaison par l'intermédiaire d'un centre de recombinaison (5) ; le rôle des dislocations et du cuivre comme centres de recombinaison (6)

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques et soutenue le 17 octobre 1960 devant la Commission d'examen.

(1) R. C. A. Laboratories, Princeton, N. J. (U. S. A.).

a été étudié ; ils ont aussi découvert une recombinaison par l'intermédiaire d'impuretés (7) et, à très basse température, une recombinaison par l'intermédiaire d'excitons (8). Enfin, Newman a aussi étudié l'émission indirecte de bande à bande (9) et la recombinaison par l'intermédiaire de centres recombinants (10). Citons aussi Kessler (11) qui a examiné la radiation thermique par les trous libres et Bernard (12) qui a démontré un effet « électromagnétophonique ».

Nous avons étendu l'étude de la luminescence du germanium à l'émission due à l'échauffement des trous légers par le potentiel de surface, et nous avons examiné les propriétés optiques du germanium très impur. Cette dernière étude a révélé un rétrécissement de la bande interdite par les impuretés.

CHAPITRE PREMIER

Émission infrarouge par effets de surface.

Introduction. — Le but initial de ce travail était de mettre en évidence les processus de recombinaison en surface qui sont radiatifs. Si les recombinaisons en surface étaient radiatives on aurait pu, grâce au spectre d'émission, étudier directement la distribution des états de surface. Comme on le verra plus loin, aucune émission qui puisse être attribuée à la recombinaison propre n'a été découverte dans les limites imposées par nos moyens expérimentaux.

Mais, le dispositif expérimental étant conçu pour mettre en évidence les émissions infrarouges en surface et les distinguer des effets en volume, nous avons pu étudier un autre processus radiatif qui a lieu à la surface et qui est attribué aux trous légers chauds.

Dispositif expérimental. — L'échantillon de germanium était taillé en une sphère de Weierstrass (4). Rappelons brièvement quelques propriétés de cette structure :

1° *Condensation du faisceau lumineux.* — Les rayons issus d'une source au centre du plan Weierstrass et soutenant un angle solide de 180° sont diffractés par la surface sphérique pour former un faisceau conique de 30° . Comparée à un échantillon en forme de plaquette, la sphère de Weierstrass augmente l'intensité du rayonnement mesurable par un facteur de 4 000. Ceci n'est valable que pour les radiations ayant une énergie inférieure à la bande interdite et un cristal assez pur pour éviter l'absorption par les porteurs libres.

2° *Grossissement de la source.* — La source réelle est transformée en une source virtuelle 16 fois plus grande. Un balayage optique de la source

permet de déterminer la contribution à l'émission par différentes régions aux environs du point Weierstrass. Ce balayage est aisément effectué par une simple rotation par rapport au centre de la sphère. Une bonne résolution de l'espace est obtenue ; ainsi une fente de 1 mm peut résoudre une région ayant une largeur de 0,06 mm lorsque le miroir sphérique est équidistant de la source et de la fente.

L'échantillon (fig. 1-1) comprend une jonction p - n obtenue par alliage et une électrode ohmique de part et d'autre du point Weierstrass et séparées par environ 0,5 mm de surface. Cette surface est découpée par sablage afin que la vitesse de recombinaison en surface y soit maximum.

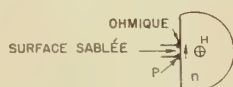


Fig. 1-1. — Structure du spécimen.

Un champ magnétique de 5 100 gauss peut être appliqué perpendiculairement à la direction du courant dans l'échantillon. Selon la direction du champ magnétique les trous sont soit concentrés vers la surface soit repoussés vers l'intérieur (c'est l'effet Suhl).

Les trous sont injectés soit en régime continu soit en régime d'ondes carrées (à 125 ou à 13 cycles/sec) par l'intermédiaire d'un stage à transistor utilisé en « emitter follower » ce qui permet une impédance faible pendant la conduction. Les impulsions sont produites par un générateur qui permet de contrôler le phasage et la durée des impulsions. Ces impulsions sont déclenchées par le même système mécanique qui contrôle la rectification synchrone du signal détecté (fig. 1-2).

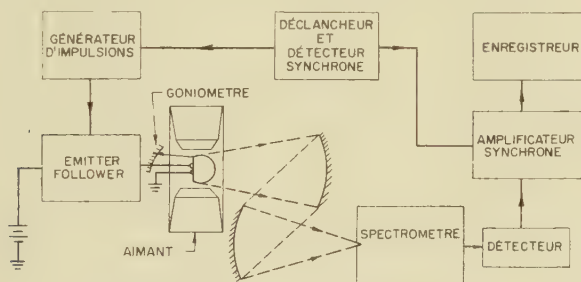


Fig. 1-2. — Dispositif expérimental.

La lumière émise est focalisée par un système de miroirs sphériques sur la fente d'un spectromètre à prismes en NaCl. Un spectromètre double « Kip » a été utilisé pour les premières mesures et ensuite un spectromètre « Perkin Elmer ».

Effet du champ magnétique. — Le spectre d'émission consiste en deux bandes : l'une à $1,9 \mu$ correspondant aux recombinaisons bande à bande et l'autre à $4,6 \mu$. La figure 1-3 montre un tel spectre pris avec

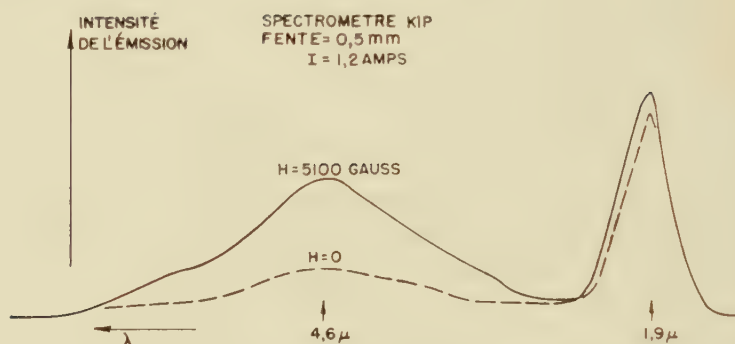


Fig. 1-3. — Effet du champ magnétique.

et sans champ magnétique, le système optique étant braqué sur un point de la surface près de la jonction. Le champ magnétique est dirigé de façon à concentrer les trous vers la surface. L'orientation de la sphère pour la prise de ce spectre a été choisie après un balayage optique obtenu en tournant la sphère dans un goniomètre. Le balayage fait sous les conditions indiquées sur la figure 1-4 montre nettement le bord de la jonction par le fait que la densité des paires électrons-trous y atteint un maximum. La radiation à $4,6 \mu$, d'autre part, est légèrement moins intense au bord de la jonction qu'elle ne l'est à la surface libre du cristal près de la jonction.

Discussion. — Le fait que l'émission infrarouge la plus lointaine semble atteindre sa crête à $4,6 \mu$ est dû à la caractéristique du détecteur, une cellule au tellurure de plomb refroidie à l'azote liquide. Cette cellule

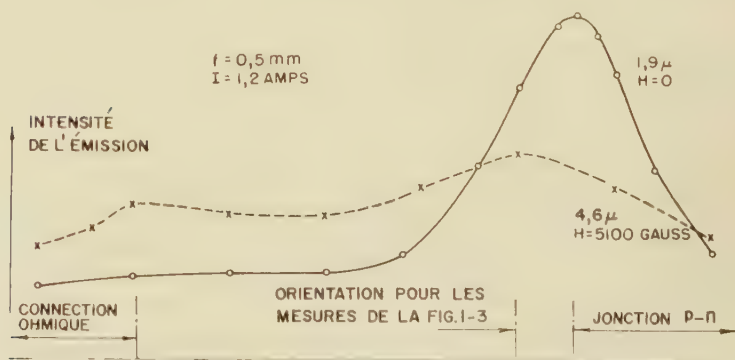


Fig. 1-4. — Distribution des sources.

n'est pas sensible au-delà de $5\ \mu$. Nous verrons plus loin que la vraie crête de cette bande se situe à $6,6\ \mu$.

L'influence du champ magnétique semble bien indiquer que la radiation à $4,6\ \mu$ est due à un processus de surface. Trois possibilités se présentent :

- 1) La recombinaison en surface est radiative.
- 2) C'est un phénomène de trous chauds (nous reviendrons là-dessus).
- 3) La radiation est thermique.

On a vérifié que cette radiation n'est pas thermique. Pour cela on a utilisé plusieurs moyens qui seront discutés d'une façon plus détaillée dans l'appendice I.

Modèle du phénomène trou chaud. — Une émission de grande longueur d'onde formant un spectre continu a été déjà décrite par Aigrain et Benoit à la Guillaume (4). Cette émission était interprétée comme étant due à une transition entre deux branches de la bande de valence, les trous légers étant échauffés par le champ électrique intense (de l'ordre de $10^3\ \text{V/cm}$) au voisinage de la pointe injectrice. Une interprétation semblable peut être proposée pour le cas présent (13) :

A la surface du germanium de type n il y a une couche d'inversion. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre de $10^{-5}\ \text{cm}$; le potentiel de surface peut être environ $0,3\ \text{eV}$. Ce qui donne un champ électrique moyen de $3 \times 10^4\ \text{V/cm}$. Un tel champ communique aux trous lourds une vitesse moyenne d'environ $10^6\ \text{cm/sec}$. Donc la couche d'inversion est traversée en environ $10^{-11}\ \text{sec}$, ce qui permet une dizaine de collisions avec le réseau. D'autre part, les trous légers, étant huit fois plus mobiles que les trous lourds (14), souffrent moins de collisions. Par conséquent une grande proportion de trous légers peuvent être échauffés par le champ électrique interne de la surface. Les trous légers ne sont donc plus en équilibre thermique avec les trous lourds. Leur excédant d'énergie peut être radié tout en conservant la quantité de mouvement. La figure 1-5 montre ce processus pour le cas d'un trou léger qui ne souffre pas de collision. Le trou léger maintient son énergie totale par rapport au niveau de Fermi tandis qu'il entre la couche d'inversion. La courbure des bandes est telle que ce

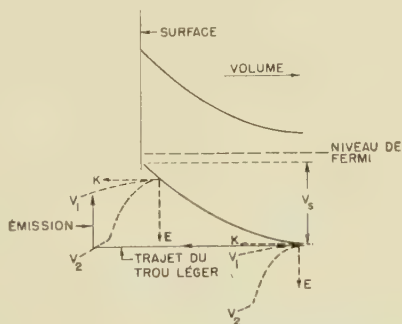


Fig. 1-5. — Diagramme E-K superposé sur un diagramme de bandes pour montrer l'excitation du trou léger.

trou effectivement gagne de l'énergie cinétique par rapport au bord de la bande de valence.

C'est cette émission-là que nous proposons de distinguer d'une émission due à la recombinaison en surface.

Distinction entre effet trou chaud et recombinaison. — Pour mettre en évidence l'effet dû aux trous chauds il suffit de remplacer la surface

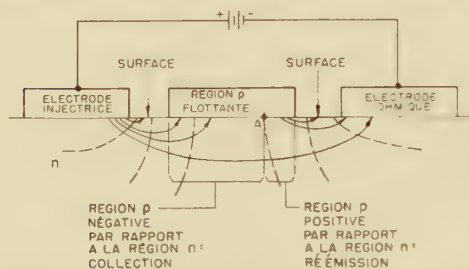


Fig. 1-6. — Comportement d'une jonction p - n flottant dans un champ électrique.

par un champ électrique aussi fort que celui produit par le potentiel de surface. Un tel champ peut être produit par une jonction p - n .

Une petite région du type p a été formée par alliage entre la jonction injectrice et la connexion ohmique (fig. 1-6). Une jonction qui « flotte » dans une région traversée

par un courant électrique a les propriétés suivantes dont certaines ont été mises en évidence par Moore et Webster (15) :

- a) La région du type p « flottante », étant très fortement dopée, forme une région équipotentielle.
- b) Elle acquiert le même potentiel qu'un point A sous la jonction, lequel point est près de l'électrode ohmique.
- c) La jonction au-delà du point A vers l'électrode ohmique est polarisée en tension injectrice, tandis que le reste de la jonction est polarisé en tension inverse ou collectrice.
- d) Donc les trous introduits par l'électrode injectrice sont collectés par la jonction flottante et réémis par celle-ci au-delà du point A vers l'électrode ohmique. Ceci maintient la neutralité de charge dans la région flottante.
- e) La courbure des bandes dans la région collectrice produit un champ électrique intense qui peut donc échauffer les trous légers et ainsi permettre l'émission de grande longueur d'onde lorsque les trous légers passent de la branche V_2 à la branche V_1 .
- f) Une fois collectés par la région du type p , les trous deviennent des porteurs majoritaires, et comme il n'y a pas d'augmentation simultanée d'électrons dans cette région la neutralité de charge est obtenue par réémission d'autres trous au-delà du point A) il ne peut y avoir de recombinaison et donc pas d'émission par recombinaison.

Par conséquent si une émission à grande longueur d'onde est obtenue provenant de la région flottante du type p , c'est qu'elle est produite

par l'effet trous chauds et non pas par radiation de recombinaison en surface.

Les mesures faites avec une région *p* flottante sont résumées sur la figure 1-7. Les distributions azimutales des deux crêtes d'émission (celle de $1,9\mu$ due aux recombinaisons bande à bande et celle de $4,6\mu$ attribuée aux trous chauds) sont comparées à la topographie des électrodes.

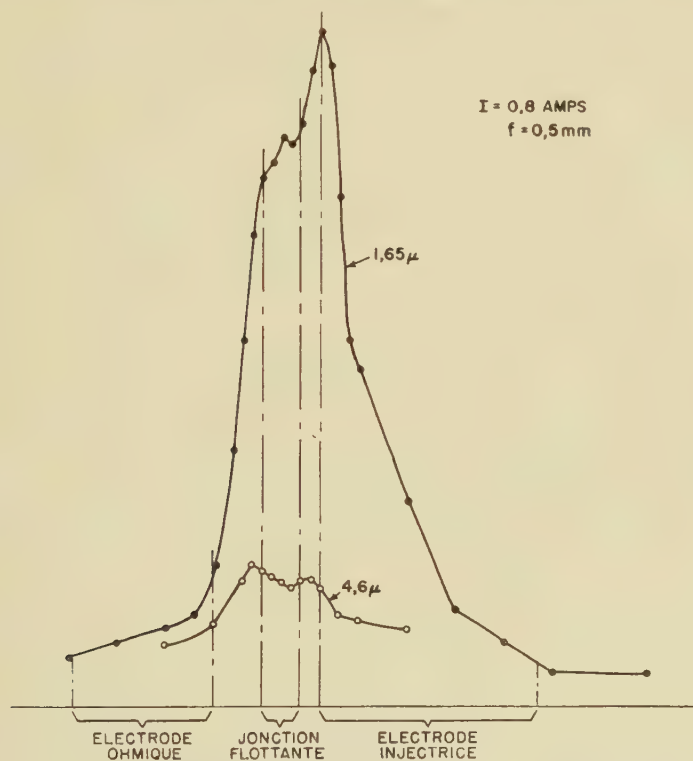


Fig. 1-7. — Distribution des sources avec une jonction flottante.

L'émission intense bande à bande sert à repérer le bord de l'électrode injectrice. La deuxième pointe de l'émission bande à bande correspond bien à la zone de réémission des trous par la région flottante. L'émission à grande longueur d'onde correspond assez bien à la région entre les électrodes où les trous légers peuvent être échauffés soit par le champ de la jonction flottante soit par le champ de la surface sablée. Il est évident que l'émission à $4,6\mu$ est plus fortement localisée par la région flottante que dans l'absence d'une telle région comme dans le cas de la figure 1-4.

Une expérience corollaire consiste à remplacer la région flottante p par une région du type n^+ très dopée. Ceci se fait par alliage avec du plomb arsénié. On obtient ainsi une région où la surface est remplacée par une couche d'accumulation qui a la propriété de repousser les trous. Ainsi cette région ne produit ni échauffement de trous ni recombinaison.

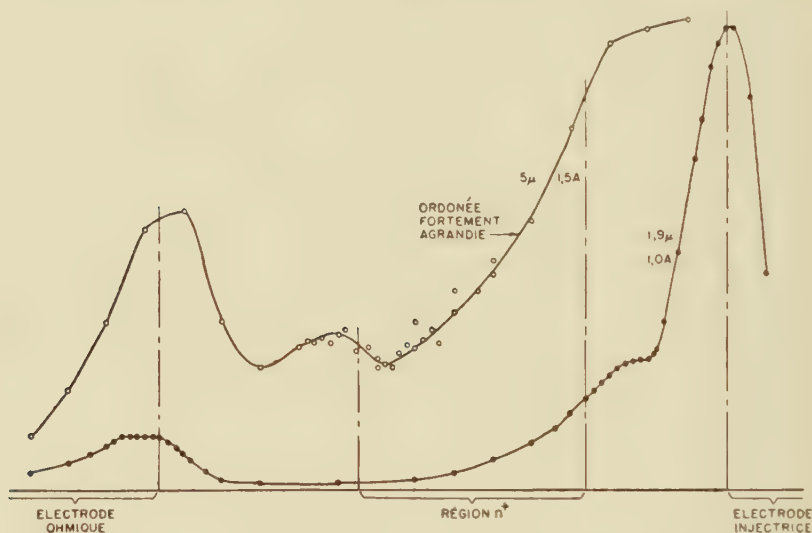


Fig. 1-8. — Distribution des sources avec une région n^+ flottante.

La figure 1-8 montre que l'émission à grande longueur d'onde est réduite par la présence d'une région d'accumulation. La figure 1-9 montre la répartition des émissions lorsque deux régions flottantes sont interposées entre l'électrode injectrice et l'électrode ohmique, une région étant du type p^+ et l'autre du type n^+ . L'émission à grande longueur d'onde semble bien dépendre de la possibilité d'échauffer les trous par un champ électrique intense. D'autre part, nous avons démontré que cette émission ne peut être due à la recombinaison en surface puisqu'elle ne peut avoir lieu dans les régions dopées flottantes.

Mesure du spectre d'émission. Les mesures plus récentes ont été prises avec un spectromètre Perkin Elmer à simple passage, muni d'un prisme en NaCl et utilisant un détecteur thermocouple. Cet appareil ⁽¹⁾,

⁽¹⁾ Nous sommes reconnaissant à M. le Professeur G. Warfield de l'Université de Princeton pour nous avoir prêté cet instrument.

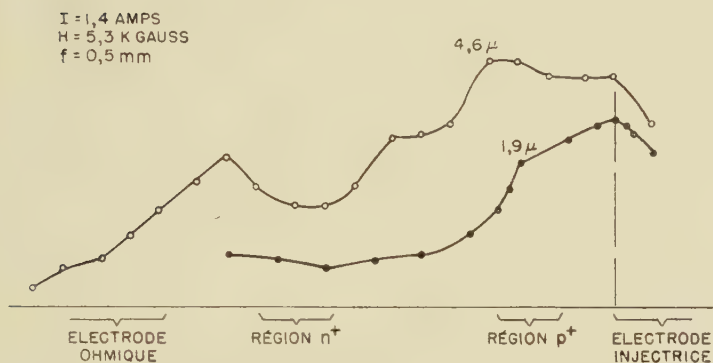
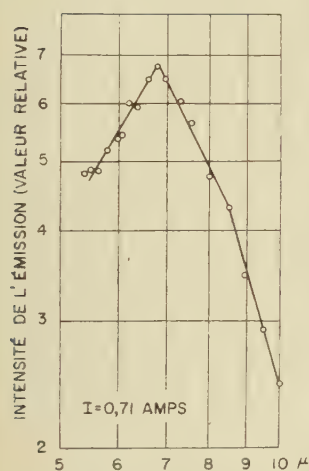
Fig. 1-9. — Distribution des sources avec régions n^+ et p^+ flottantes.

Fig. 1-10. — Spectre d'émission.

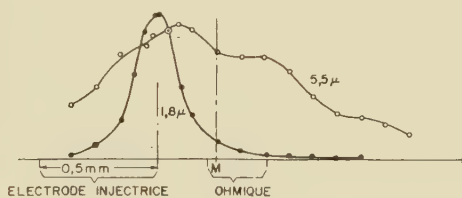


Fig. 1-11. — Distribution des sources. Le spectre de la figure 1-10 était mesuré au point M.

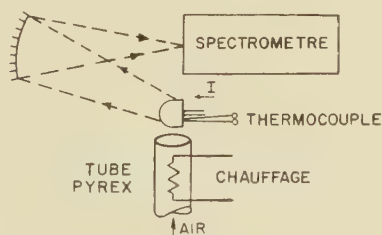


Fig. 1-12. — Dispositif pour mesurer la variation de l'émission avec le courant à température constante.

permettant des mesures jusqu'à 15μ , a mis en évidence la vraie crête de cette émission infrarouge lointaine. Cette crête se trouve à environ $6,6 \mu$. Un spectre typique, corrigé pour les absorptions atmosphériques, est reproduit sur la figure 1-10.

Pour mesurer le spectre il fallait éviter l'absorption par les trous dont l'effet est de déformer le spectre en faveur des longueurs d'ondes courtes. Afin d'éviter ce danger, les mesures étaient faites après un balayage optique de l'échantillon pour déterminer une orientation où la densité de trous en volume est assez faible, c'est-à-dire dans une direction éloignée de l'électrode injectrice par exemple la position M sur la figure 1-11). La gravité de l'absorption par trous libres est démontrée dans l'appendice II.

Variation de l'intensité de l'émission avec le courant d'injection. — Vu que l'échantillon s'échauffe à des températures différentes selon l'intensité du courant, on a réalisé le dispositif de la figure 1-12 pour maintenir une température constante. On commença les mesures au courant le plus élevé que l'on ose utiliser. Ensuite, tandis que l'on réduit le courant, on maintient la température du spécimen constante en augmentant le chauffage du jet d'air. C'est ainsi que l'on a obtenu les données de la figure 1-13 qui montrent que l'émission à grande longueur d'onde est proportionnelle au courant jusqu'à $0,1 \text{ A}$.

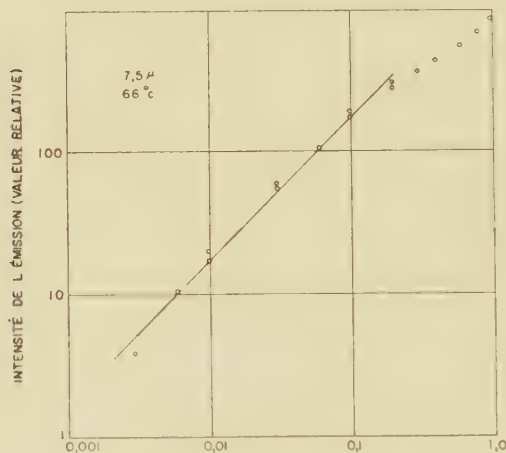


Fig. 1-13. — Variation de l'intensité d'émission avec le courant.

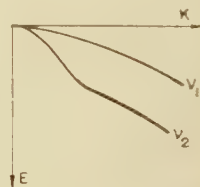


Fig. 1-14.

Théorie des transitions radiatives entre les branches V_2 et V_1 . — Soit $N_1(K)$ et $N_2(K)$ les densités des états ayant la quantité de mouvement $K\hbar$ dans les branches V_1 et V_2 respectivement (fig. 1-14) et $f_1(K)$ et $f_2(K)$ les probabilités d'occupation de ces deux branches (distribution de Boltzmann).

La densité $\rho(\lambda)$ des radiations de longueur d'onde λ dans une bande d'émission de largeur $d\lambda$ est donnée par ⁽¹⁾ :

$$\rho(\lambda)d\lambda = p[N_2 f_2 N_1 (1 - f_1) P_{21} - N_1 f_1 N_2 (1 - f_2) P_{12}] \frac{d\lambda}{\lambda^2} \quad (1-1)$$

où :

p : nombre total de trous injectés,

K : vecteur de propagation,

P_{21} : probabilité de transition spontanée par état final pour les transitions V_2 à V_1 (émission),

P_{12} : probabilité de transition spontanée par état final pour les transitions V_1 à V_2 (absorption).

Remarquons que $N_2(K)f_2(K)$ est la densité des trous légers et $N_1(K)f_1(K)$ la densité des trous lourds ayant la même quantité de mouvement $K\hbar$. $N_1(1 - f_1)P_{21}$ est la probabilité des transitions radiatives directes de la bande V_2 à la bande V_1 . Dans les conditions d'équilibre thermique f_1 et f_2 sont très petits par rapport à 1. Donc les densités des états libres dans les deux bandes sont effectivement N_1 et N_2 .

Dans l'approximation des bandes paraboliques :

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \frac{K^2 \hbar^2}{2m_1} \\ E_2 &= \frac{K^2 \hbar^2}{2m_2} \end{aligned} \right\} \quad (1-2)$$

Donc les densités des états qui sont données par $N(E) = 4\pi \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2}$ deviennent :

$$\left. \begin{aligned} N_1(K) &= \frac{+m_1 K}{h^2} \\ N_2(K) &= \frac{+m_2 K}{h^2} \end{aligned} \right\} \quad (1-3)$$

et les distributions de Boltzmann deviennent :

$$\begin{aligned} f_1(K) &= e^{-E_1/kT} = e^{-K^2 \hbar^2 / 2m_1 kT} \\ f_2(K) &= e^{-E_2/kT} = e^{-K^2 \hbar^2 / 2m_2 kT}. \end{aligned}$$

Dans l'équilibre thermique il y a autant d'émissions que d'absorptions, donc :

$$N_2 f_2 N_1 P_{21} = N_1 f_1 N_2 P_{12}$$

d'où :

$$P_{12} = P_{12} \frac{f_1}{f_2} = P_{12} e^{(E_2 - E_1)/kT}. \quad (1-4)$$

(1) Une relation entre λ et K sera établie plus loin.

L'énergie émise par les transitions à K constant est :

$$h\nu = E_2 - E_1 = \frac{K^2 \hbar^2}{2} \frac{m_1 - m_2}{m_1 m_2}. \quad (1-5)$$

Alors (1-1) prend la forme :

$$\rho(K) = 16p \frac{m_1 m_2}{h^4} K^2 P_{12} [f_2 e^{h\nu/kT} - f_1]. \quad (1-6)$$

L'échauffement des trous par le potentiel de surface peut être décrit par une nouvelle température T' dans les distributions de Boltzmann f_2 et f_1 de (1-6). Donc :

$$\rho(K) = AK^2 P_{21} \left[e^{\left(\frac{h\nu}{kT} - \frac{E_2}{kT'} \right)} - e^{-E_1/kT'} \right]. \quad (1-7)$$

En substituant (1-2) et (1-5) dans (1-7), on obtient :

$$\rho(K) = AK^2 P_{12} \left\{ e^{\frac{K^2 \hbar^2}{2kT} \frac{m_1 \left(1 - \frac{T}{T'} \right) - m_2}{m_1 m_2}} - e^{\frac{-K^2 \hbar^2}{2kT' m_1}} \right\}. \quad (1-8)$$

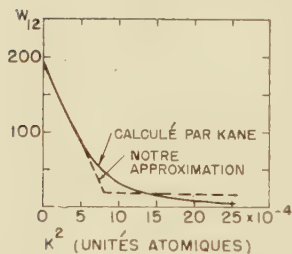


Fig. 1-15. — Élément de matrice pour transitions optiques directes.

Cette équation s'annule bien dans l'équilibre thermique (lorsque $T' = T$).

La probabilité de transition P_{12} est liée à l'élément de matrice w_{12} pour les transitions optiques induites par :

$$P_{12} = w_{12} K^2. \quad (1-9)$$

Kane (16) a calculé cet élément de matrice. La variation de w_{12} avec K^2 est décrite par la figure 1-15. Une approximation peut être faite lorsque $K^2 < 8 \times 10^{-4}$ unités atomiques :

$$w_{12} = w_0 - \gamma K^2. \quad (1-10)$$

On peut prendre K^2 comme variable dans l'équation (1-8). Maintenant :

$$\rho(K^2) = AK^2 (w_0 - \gamma K^2) G\left(\frac{T}{T'}, K^2\right) \quad (1-11)$$

où $G\left(\frac{T}{T'}, K^2\right)$ est le terme entre accolades dans (1-8). (1-5) donne :

$$K^2 = \frac{2m_1 m_2}{\hbar^2 (m_1 - m_2)} [h\nu - \frac{2m_1 m_2 h^2}{\hbar^2 \lambda (m_1 - m_2)}]$$

donc :

$$\frac{d(K^2)/d\lambda}{d\lambda} = \frac{2m_1 m_2 h^2 c}{\hbar^2 (m_1 - m_2)} \frac{d\lambda}{\lambda^2}.$$

Finalement, la puissance émise dans une bande $d\lambda$ est :

$$\rho(\lambda) \frac{hc}{\lambda} d\lambda = Bp\lambda^{-5} (w_0 - a\lambda^{-1}) G\left(\frac{T}{T'}, \lambda\right) d\lambda \quad (1-12)$$

où :

$$B = \frac{(4m_1m_2c)^3}{2\pi\hbar^5 m_1 - m_2} \left. \begin{aligned} G\left(\frac{T}{T'}, \lambda\right) &= e^{\frac{hc}{\lambda kT} \left(1 - \frac{m_1}{m_1 - m_2} \frac{T}{T'}\right)} - e^{-\frac{hc}{\lambda kT} \frac{m_2}{m_1 - m_2} \frac{T}{T'}} \end{aligned} \right\} \quad (1-13)$$

Nous sommes intéressés dans la puissance émise parce que c'est la quantité qui est mesurée par la thermopile du spectromètre. Cela permettra de comparer le spectre théorique avec le spectre mesuré.

Les branches V_1 et V_2 qui sont dégénérées à $K = 0$ deviennent éventuellement parallèles. Le spectre d'émission par transition directe s'étend donc des grandes longueurs d'ondes près de $K = 0$ jusqu'à une limite déterminée par la séparation constante entre les deux branches. Kane (16) a calculé que la séparation entre les branches V_1 et V_2 est 0,19 eV lorsqu'elles sont parallèles et dans la direction $[111]$. Cette direction correspond au cas expérimental puisque le plan Weierstrass est taillé dans un plan (111) . Cette séparation maximum fixe à $6,53 \mu$ la longueur d'onde la plus courte à partir de laquelle l'équation (1-12) s'applique. Donc l'expression (10) peut s'écrire :

$$\omega_{12} = \omega_0 (1 - 0,9 \times 6,53 \lambda^{-1}) \quad (1-14)$$

où λ est exprimé en microns.

La valeur du terme $G\left(\frac{T}{T'}, \lambda\right)$ a été évaluée pour plusieurs valeurs de T' . Lorsque T' n'est que légèrement supérieur à T , ce terme varie peu avec λ . Dans ce cas on obtient le spectre de la figure 1-16. Ce spectre a la même forme que celui obtenu expérimentalement (fig. 1-10). Le point le plus significatif est que la crête du spectre se trouve à $6,6 \pm 0,1 \mu$.

Du côté des hautes énergies, le spectre décroît exponentiellement. On peut s'attendre à une émission vers les longueurs d'ondes courtes ($\lambda < 6,53 \mu$) si l'on considère la possibilité de transitions indirectes, c'est-à-dire aidées par les phonons. Le spectre optique sera donc étendu du côté des hautes énergies par la distribution des phonons dont la température est celle du réseau. Ceci est équivalent à l'émission $F(\nu)$ d'un corps noir à la température du réseau :

$$F(\nu) \approx A \frac{(h\nu)^3}{e^{h\nu/kT}} \quad (1-15)$$

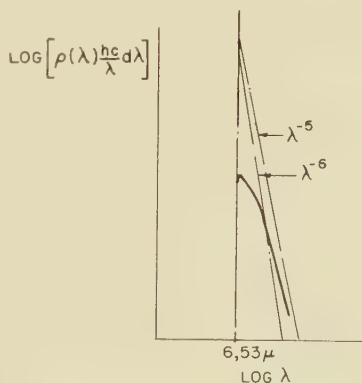


Fig. 1-16. — Spectre théorique pour les transitions $V_2 - V_1$.

Lorsque cette émission est portée sur papier semi-logarithmique en fonction de $1/h\nu$ on obtient une ligne droite dont la pente donne la température T :

$$T = 1,16 \times 10^4 \frac{h\nu_2 - h\nu_1}{\ln \frac{F(\nu_1)}{F(\nu_2)} + 3 \ln \frac{h\nu_2}{h\nu_1}} \quad (1-16)$$

Dans plusieurs cas mesurés la température ainsi obtenue était égale, à 10^0 près, à la température du réseau déduite d'une mesure par thermocouple (compte tenu de la fluctuation de la température avec les impulsions du courant). Avant de faire cette comparaison, une série de spectres a été prise avec une source corps noir dont la température était connue et pouvait être variée. Ceci a permis un étalonnage pour cette méthode de mesure.

APPENDICE I

IDENTIFICATION DES RADIATIONS THERMIQUES

Une émission infrarouge à grande longueur d'onde formant un spectre étendu suggère immédiatement une radiation thermique. Il fallait donc s'assurer que le phénomène mesuré n'était pas simplement dû à l'échauffement du réseau. Ceci a été vérifié en produisant des émissions purement thermiques dans le germanium et en comparant leurs propriétés avec celles du phénomène qui nous intéresse.

Une sphère Weierstrass en germanium du type n a été pourvue de deux électrodes ohmiques entre lesquelles on peut passer des impulsions de courant. On peut ainsi produire un échauffement pulsé sans injecter beaucoup de trous. Ceci est évident par le fait qu'on n'obtient plus l'émission de recombinaison à $1,8 \mu$.

Le balayage optique de la source (fig. 1-17) montre que l'émission est plus prononcée au voisinage des deux électrodes et atténuée entre les électrodes (où la densité du courant est moindre). Dans le cas des transitions $V_2 - V_1$, l'émission n'est pas atténuée entre les électrodes, par exemple dans la figure 1-11.

Le spectre de l'émission thermique (fig. 1-18) montre une crête beaucoup plus arrondie que l'émission $V_2 - V_1$ (fig. 1-10).

D'autre part, pour obtenir le spectre thermique il faut déphaser le détecteur synchrone avec un retard de $\pi/2$ par rapport à l'impulsion du courant car la constante de temps thermique est beaucoup plus longue que la durée de vie des trous.

La différence des constantes de temps pour le décroissement des deux types d'émission a aussi été démontrée par des mesures d'impulsion utilisant une cellule détectrice en germanium dopé à l'or. Cette cellule refroidie à l'azote liquide est sensible jusqu'à 10μ et elle a une constante

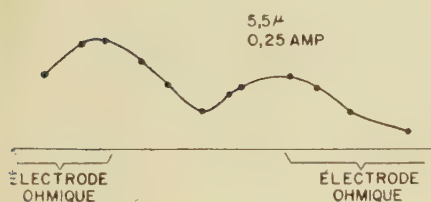


Fig. 1-17. — Distribution des sources thermiques.

Fig. 1-18. — Spectre d'émission thermique.

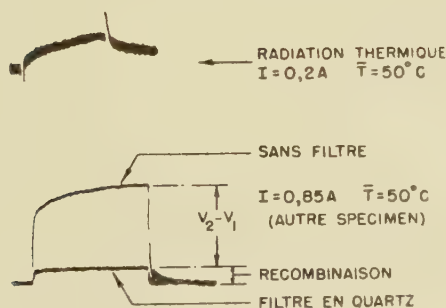
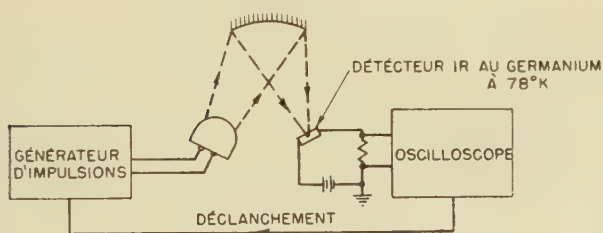
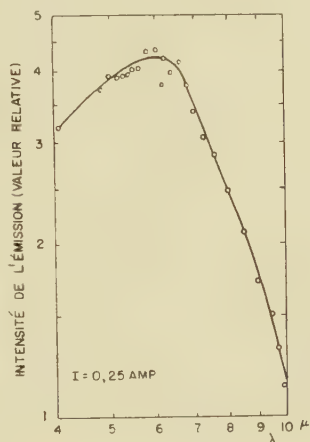


Fig. 1-19. — Identification de l'émission par la forme de l'impulsion lumineuse.

de temps inférieure à 10^{-5} sec. La figure 1-19 montre le dispositif et les résultats obtenus. La durée des impulsions est environ 4 millisecondes. Les courbes oscillographiques montrent nettement une queue pour les radiations thermiques qui n'existe pas dans le cas des émissions dues aux trous (transitions $V_2 - V_1$ et recombinaison). Les émissions dues aux trous ont été examinées avec un spécimen à jonction, tandis que l'émission thermique a été obtenue avec le spécimen aux électrodes ohmiques.

D'autre part, si l'on interpose une lame en quartz qui absorbe les radiations au-delà de $2,5 \mu$ — celles dues aux transitions $V_2 - V_1$ — on ne voit que l'émission de recombinaison. La différence entre les intensités obtenues sans et avec filtre représente l'émission $V_2 - V_1$. La pente sur l'oscillogramme pris sans filtre est due à l'échauffement du germanium car l'émission $V_2 - V_1$ augmente avec la température. Mais l'absence d'une queue, lorsque l'injection est terminée, prouve que l'émission thermique est négligeable.

APPENDICE II

ABSORPTION PAR LES TROUS LIBRES

Lorsqu'on injecte des trous dans le germanium refroidi on découvre un signal déphasé de 180° par rapport à l'injection. Ce signal forme un spectre étendu ayant un maximum à environ 10μ et parfois une bande à $3,7 \mu$.

Nous avons étudié cet effet et avons établi que c'est un phénomène d'absorption par porteurs libres. Une sphère refroidie voit une ambiance à environ 300° K. L'ambiance rayonne un spectre étendu avec un

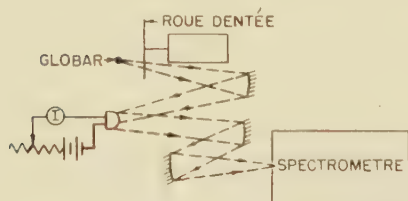


Fig. 1-20. — Dispositif pour étudier l'effet des trous injectés sur la réflexion de l'émission ambiante.

maximum à environ 10μ . La sphère Weierstrass converge ce rayonnement sur la région où les trous sont injectés. Là, la surface et les électrodes réfléchissent une partie des radiations qui sort en un faisceau de 30° . Pendant l'injection une énorme densité de trous aux environs de l'électrode injectrice absorbe le rayonnement. La bande à $3,7 \mu$ correspond aux transitions $V_1 - V_3$, tandis que la bande à 10μ correspond aux transitions $V_1 - V_2$. La bande à $3,7 \mu$ n'apparaît que lorsque

le rayonnement incident provient d'une source dont la température est assez élevée pour émettre cette longueur d'onde à un niveau mesurable.

Le dispositif de la figure 1-20 a été utilisé pour étudier cet effet. Le changement relatif de l'énergie réfléchie est représenté sur la figure 1-21 lorsque l'échantillon est à 90° K et à 300° K. Ici nous avons porté dans les ordonnées le rapport $\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1}$ où ρ_1 est l'énergie réfléchie sans injection et ρ_2 l'énergie réfléchie pendant l'injection des trous. Si ρ_0 est

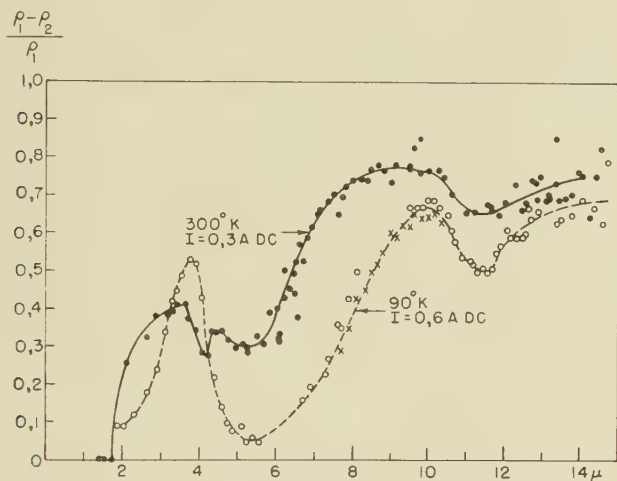


Fig. 1-21. — Variation relative de l'énergie réfléchie due aux trous injectés.

l'énergie incidente et R un coefficient de réflexion effectif qui tient compte de la géométrie, on a à peu près :

$$\begin{aligned}\rho_1 &= R\rho_0 \\ \rho_2 &= R\rho_0 e^{-a}\end{aligned}$$

où a est le coefficient d'absorption dû aux trous. Donc :

$$\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1} = 1 - e^{-a} \approx a.$$

Le spectre ainsi obtenu correspond assez bien aux mesures de Kaiser, Collins et Fan (17). Le creux dans la région de 11 à 12 μ n'a pu être expliqué.

On voit donc que les mesures d'émission avec une source refroidie peuvent donner des spectres très bizarres au-delà de 2 μ , formant une série de bandes positives ou négatives selon que l'émission ou l'absorption domine.

CHAPITRE II

Propriétés optiques du germanium très impur.

Introduction. Jusqu'à présent tous les calculs sur l'influence des impuretés sur les propriétés des semi-conducteurs moyennement dopés (moins de 10^{18} impuretés par centimètre cube) ont présupposé que la structure des bandes est rigide; que les niveaux d'énergie occupés par les impuretés sont discrets et que lorsque la densité des impuretés augmente, les fonctions d'onde des électrons dans ce niveau se recouvrent, formant ainsi une bande d'impureté où la conduction peut avoir lieu, cette bande étant séparée de la bande de conduction ou de valence. Dans le cas dégénéré, le niveau de Fermi est à l'intérieur de la bande dont le bord ne peut plus être distingué des niveaux d'impuretés. Toutes les mesures électriques semblaient pouvoir être assez bien expliquées en terme de décroissance de la mobilité à cause des interactions des électrons avec les impuretés et avec les phonons.

Les mesures optiques de Cardona (18) sur la réflectivité du germanium très dopé et ses calculs de la susceptibilité électrique des porteurs libres ont donné une masse effective assez semblable (à ± 30 p. 100 près) à la valeur pour la masse effective obtenue par d'autres méthodes dans le germanium pur. Ce résultat suggère que la forme de la bande de conduction dans l'espace E-K n'est pas fortement changée par la présence de nombreux électrons. La légère augmentation de la masse effective avec la concentration des électrons et avec la température peut être interprétée comme étant due à la non-parabolicité de la bande lorsqu'on s'éloigne du centre de la vallée à $K = III$. En tout cas, souvenons-nous que quoique la masse effective soit du même ordre de grandeur que dans le Ge pur, elle augmente avec la concentration des impuretés.

Dans la figure 2-1 nous avons construit un graphique basé sur les valeurs de m^*/m tabulées par Cardona.

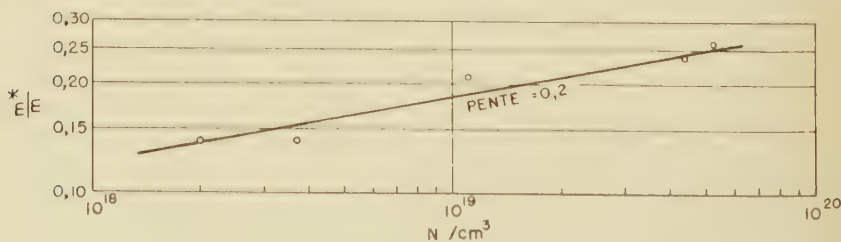


Fig. 2-1. — Variation de la masse effective des électrons avec leur densité (d'après Cardona (18)).

D'autre part, les mesures d'absorption par l'antimoniure d'indium très impur ont poussé Burstein (19) à conclure que la masse effective des électrons augmente avec le degré de dégénérescence. Aigrain et Des Cloizeaux (20) ont suggéré que la bande interdite peut décroître, laissant la masse effective inchangée.

Pour le germanium, l'hypothèse d'une bande interdite réduite avait déjà été introduite par Pantchechnikoff (21) lors de ses études de la rectification aux électrodes soudées avec un alliage d'étain et plomb.

Enfin, citons le calcul théorique de Parmenter (22) qui traite le cas d'un alliage dont les atomes, choisis au hasard forment un réseau cristallin. Son analyse prédit la formation d'une « queue » de la densité des états. Cette queue effectivement réduit la bande interdite. Mais la masse effective des électrons dans la queue est beaucoup plus petite que celle des électrons dans la bande d'un réseau bien ordonné.

Citons aussi les travaux de Baltensperger (23), d'Aigrain (24) et de Stern et Talley (25) traitant l'élargissement de la bande d'impuretés.

Dans ce chapitre nous allons discuter des mesures qui démontrent un rétrécissement de la zone interdite dans le germanium impur. Cette conclusion résultera d'une comparaison avec les prédictions basées sur les théories courantes. Donc il faut d'abord établir la position du niveau de Fermi en fonction de la concentration des impuretés.

A) Peuplement d'une bande dégénérée. — La position ξ du niveau de Fermi par rapport au bord de la bande est définie par l'expression :

$$n = \frac{8}{3} \frac{\pi}{h^3} \sum g(2m^*)^{3/2} \xi^{3/2} \quad (2-1)$$

où :

n : nombre de porteurs,

g : nombre de vallées,

m^* : masse effective de densité d'états (supposant une vallée parabolique),

h : constante de Planck.

La somme se fait pour toutes les vallées de la bande.

Pour la *bande de conduction* l'expression (2-1) devient :

$$n = 4,55 \times 10^{21} \left\{ 4 \left(\frac{m_{111}}{m} \xi \right)^{3/2} + \left[\frac{m_{000}}{m} (\xi - 0,15) \right]^{3/2} + 6 \left[\frac{m_{100}}{m} (\xi - 0,18) \right]^{3/2} \right\} \quad (2-2)$$

où :

$$\frac{m_{111}}{m} = 0,219 \quad (1)$$

$$\frac{m_{000}}{m} = 0,036 \quad (\text{réf. 27})$$

$$\frac{m_{100}}{m} = 0,328 \quad (2)$$

et ξ est exprimé en électrons-volts.

La vallée à $K = 000$ ne peut donc guère contribuer à la densité des états, mais les vallées à $K = 100$ peuvent être très importantes. La dépendance de ξ sur n , calculée selon l'expression (2-2), est portée sur la figure 2-2.

Pour la *bande de valence*, l'expression (2-1) devient :

$$n = 4.55 \times 10^{21} \left\{ \left[\left(\frac{m_1}{m} \right)^{3/2} + \left(\frac{m_2}{m} \right)^{3/2} \right] \xi^{3/2} + \left(\frac{m_1}{m} \right)^{3/2} (\xi - 0,19)^{3/2} + \left(\frac{m_3}{m} \right)^{3/2} (\xi - 0,29)^{3/2} \right\} \quad (2-3)$$

où :

$$\frac{m_1}{m} = 0,3 \quad (\text{branche } V_1) \quad (29)$$

$$\frac{m_2}{m} = 0,04 \quad (\text{branche } V_2)$$

$$\frac{m_3}{m} = 0,08 \quad (\text{branche } V_3).$$

La contribution de la branche V_3 est négligeable. Le deuxième terme entre les accolades de (2-3) tient compte du fait que la branche V_2 devient parallèle à la branche V_1 avec une séparation de 0,19 eV. L'expression (2-3) est aussi portée sur la figure 2-2.

Ce calcul, basé sur le modèle du germanium pur, nous servira de guide pour estimer la position du niveau de Fermi par rapport au bord de la bande. Pour le germanium du type n , même si la bande interdite décroît, les valeurs de ξ en fonction de n de la figure 2-2 sont une approximation utilisable au moins pour des valeurs de $\xi > 0,1$ eV, car les masses

(1) Ceci est une valeur moyenne calculée selon la formule :

$$\frac{m^*}{m} = (m_l m_t^2)^{1/3}$$

où les masses effectives longitudinale et transverse sont respectivement :

$$m_l = 1,58 \quad \text{et} \quad m_t = 0,082$$

d'après les mesures de résonance cyclotron (26).

(2) Glicksman (28) suggère que les vallées à $K = 100$ ont la même forme dans le germanium que dans le silicium où :

$$m_l = 0,97 \quad \text{et} \quad m_t = 0,19$$

d'après les mesures de résonance cyclotron (26).

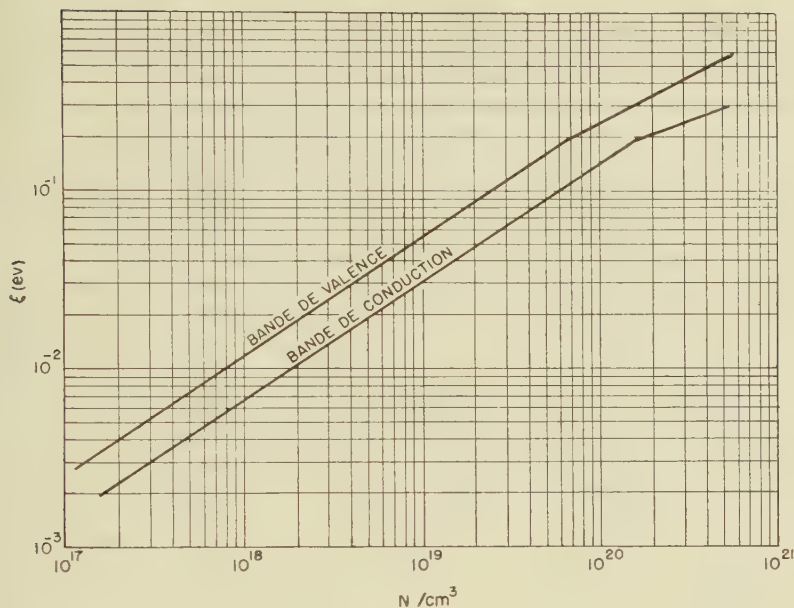


Fig. 2-2. — Position du niveau de Fermi dans les bandes de valence et de conduction en fonction de la densité des porteurs.

effectives trouvées par Cardona pour les électrons dans le germanium dégénéré du type n sont à peu près les mêmes que les valeurs utilisées ici pour $\xi < 0,1$ eV.

B) Spectres d'absorption. — En général, le spectre d'absorption permet une mesure directe de la bande interdite. D'ailleurs, c'est ainsi que la séparation des bandes a été établie pour le germanium à $K = 111$ et à $K = 000$. Cependant, dans le cas du germanium dégénéré le spectre doit être interprété soigneusement :

a) Dans une bande de conduction dégénérée, tous les états au-dessous du niveau de Fermi sont presque complètement occupés (lorsque $T \neq 0^\circ$ K). Donc très peu de transitions vers ces états peuvent avoir lieu. Par conséquent, la limite du spectre d'absorption correspond (à kT près) à la somme de la bande interdite et de la hauteur du niveau de Fermi au-dessus du bord de la bande.

b) L'absorption par les porteurs libres dans le germanium dégénéré est énorme. Puisque cet effet est une fonction inverse de l'énergie des photons, il cause un déplacement apparent de la limite d'absorption vers une énergie plus basse.

1. Germanium dopé à l'arsenic. — Des lamelles de germanium du type n ayant des concentrations d'arsenic connues ont été polies et montées sur des diaphragmes qui définissent la dimension du faisceau optique. La transmission de ces lamelles a été mesurée avec un spectrophotomètre « Cary ». Cet instrument compare l'intensité de deux faisceaux, l'un (ρ) à travers l'échantillon, l'autre (ρ_0) à travers un diaphragme identique ne comportant pas d'échantillon. L'appareil enregistre le logarithme du rapport ρ_0/ρ , c'est-à-dire, le rapport de la lumière incidente à la lumière transmise. Puisque :

$$\rho = \rho_0(I - R)^2 e^{-\alpha} \quad (2-4)$$

(R est la réflectivité du germanium et α l'absorbance et on peut négliger les réflexions multiples), cet enregistrement représente la variation de l'absorbance avec la longueur d'onde. La figure 2-3 montre cette variation pour plusieurs concentrations d'arsenic. La courbe inférieure a été prise avec un échantillon « pur ». Le déplacement vertical des autres courbes est dû surtout à l'absorption par les électrons libres. Un autre facteur contribuant légèrement au déplacement vertical est que les

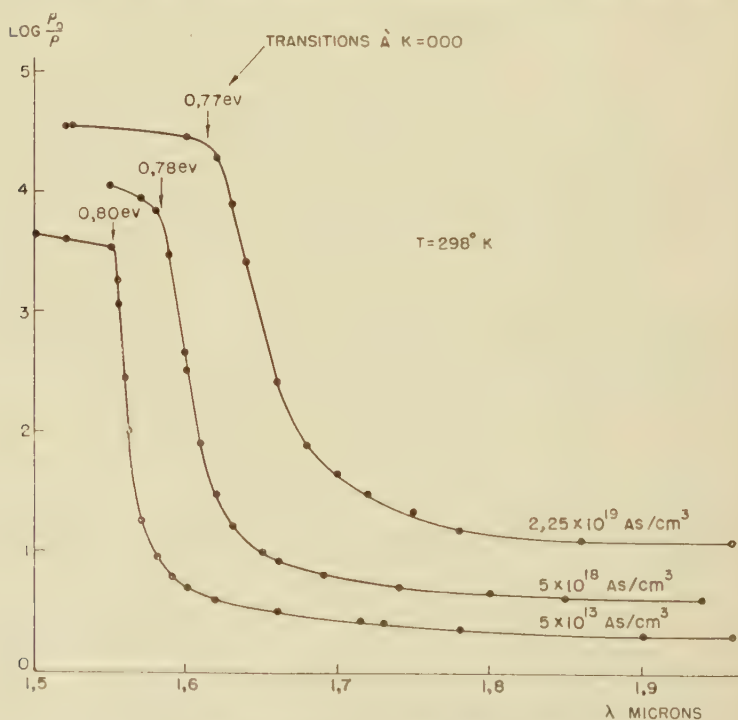


Fig. 2-3. — Densité optique du germanium dopé à l'arsenic.

échantillons impurs sont 2 p. 100 plus épais que l'échantillon pur. L'augmentation rapide de l'absorbance correspond aux transitions directes. Il est donc évident que, lorsque la concentration de l'arsenic augmente, l'énergie du minimum à $K = 000$ décroît.

Étant donné que le spectrophotomètre Cary ne permettait pas des mesures au-delà de 2μ , on ne peut utiliser ces spectres pour déterminer la position de la vallée à $K = 111$. D'ailleurs il est difficile de séparer l'absorption indirecte de l'absorption par électrons libres dans ce genre de mesure. A cause de cette difficulté, une autre méthode a été utilisée en conjonction avec un spectromètre « Perkin Elmer » à double passage. Le principe de cette méthode est le suivant :

Utilisant la notation de (2-4), la radiation transmise est :

$$\rho = \rho_0 \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2 e^{-2\alpha x}} e^{-(\alpha_b + \alpha_l)x} \quad (2-5)$$

où :

- α_b : coefficient d'absorption bande à bande,
- α_l : coefficient d'absorption par électrons libres,
- x : épaisseur de la plaquette en germanium.

Dans le germanium pur $\alpha_l = 0$.

Le rapport des radiations transmises par des échantillons pur et impur ayant la même surface et la même épaisseur est :

$$\frac{\rho_p}{\rho_i} = \frac{1 - R_i^2 e^{-2\alpha_i x}}{1 - R_p^2} \frac{(1 - R_p)^2}{(1 - R_i)^2} e^{(\alpha_{bi} - \alpha_{bp} + \alpha_{li})x} \quad (2-6)$$

où les indices i et p signifient respectivement « impur » et « pur ».

On peut prendre $R_i = R_p = R$ dans la région étudiée. Donc (2-6) peut s'écrire :

$$\alpha = \alpha_{bi} - \alpha_{bp} + \alpha_{li} = \frac{1}{x} \left[\ln \frac{\rho_p}{\rho_i} + \ln(1 - R^2) - \ln(1 - R^2 e^{-2\alpha_i x}) \right]. \quad (2-7)$$

Pour les longueurs d'ondes plus grandes que le seuil d'absorption, α_{bp} est nul et pour les longueurs d'ondes plus courtes, α_{bp} est petit par rapport à α_{bi} (vu le décalage du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes dans les matériaux impurs). Donc :

$$\alpha \approx \alpha_{bi} + \alpha_{li}. \quad (2-8)$$

L'absorption par porteurs libres domine aux grandes longueurs d'onde. Dans les métaux, elle augmente avec le carré de la longueur d'onde. Dans le germanium du type n , une augmentation en λ^2 a été observée par Fan et Becker (30). Mais pour le germanium très impur (quoique non dégénéré), Fan, Spitzer et Collins (31) ont prédit une augmentation en $\lambda^{3,5}$ et l'ont même à peu près obtenue expérimentalement.

talement. A courtes longueurs d'onde, c'est le scattering par le réseau (phonons) qui domine, tandis que vers les grandes longueurs d'onde c'est le scattering par les impuretés qui doit dominer. Le premier mécanisme est en $\lambda^{1,5}$, le second en λ^3 ou $\lambda^{3,5}$ (selon les approximations utilisées dans la théorie). Donc, dans une région intermédiaire, une variation en λ^2 est fort possible.

Nous avons mesuré la transmission d'un échantillon pur et de plusieurs lamelles dopées à l'arsenic. Dans la figure 2-4, nous avons porté la variation de $\log \alpha$ avec $\log \lambda$. Cette représentation permet d'obtenir la puissance n dans l'absorption par électrons libres :

$$\alpha_i = a\lambda^n. \quad (2-9)$$

A grandes longueurs d'onde $\alpha_{bi} = 0$; donc :

$$\log \alpha = \log a + n \log \lambda. \quad (2-10)$$

La figure 2-4 montre que dans le germanium dégénéré du type n , l'absorption par électrons libres semble obéir à la même loi en λ^2 que les électrons dans les métaux.

La déviation de la courbe d'absorption de la loi en λ^2 peut être due

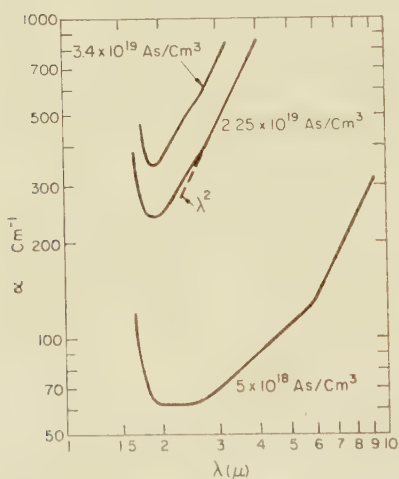


Fig. 2-4. — Effet des grandes concentrations d'arsenic sur l'absorption du germanium.

soit à l'absorption par porteurs libres contrôlée par phonon scattering soit à une absorption correspondant à la transition d'électrons de la bande d'impuretés à la bande de conduction. En l'absence d'un modèle précis pour la bande d'impuretés, il est difficile d'évaluer ces deux possibilités. D'autre part, la précision de la mesure ne permet pas de distinguer si l'absorption par porteurs libres dans l'échantillon dopé à $2,25 \cdot 10^{19} \text{ As/cm}^3$ obéit aux lois : $\alpha_i = A\lambda^{1,5} + B\lambda^{3,5}$ (où $A = 67,4$; $B = 2,06$) ou bien $\alpha_i = A\lambda^{1,5} + B\lambda^3$ (avec $A = 62$; $B = 4,4$).

Une extrapolation de l'absorption à grandes longueurs d'onde vers la région spectrale

au-dessous de 2μ permet d'appliquer la méthode de MacFarlane et Roberts (32). En effet, la différence α^* entre l'extrapolation et la courbe actuelle représente l'absorption par les transitions de bande à bande. D'après cette méthode, on peut établir la séparation des bandes

ainsi que l'énergie des phonons qui entrent en jeu. Le nombre d'états initiaux dans une région $dE = h d\nu$ de la bande de valence est :

$$N_v(E)dE = a_v E^{1/2} dE = a_v (h\nu - |E_i - E_v| \pm E_p)^{1/2} dE.$$

La densité des états finaux dans la bande de conduction est :

$$N_c(E)dE = a_c E^{1/2} dE = a_c (h\nu - |E_c - E_v|)^{1/2}.$$

Donc, si l'élément de matrice pour les transitions bande à bande ne dépend pas de l'énergie, le coefficient d'absorption doit être proportionnel à :

$$a_c a_v \int_{E_c - E_v}^{h\nu} (h\nu - |E_c - E_v|)^{1/2} (h\nu - |E_c - E_v| \pm E_p)^{1/2} h d\nu$$

soit :

$$\alpha^* \propto A(h\nu - E_g \pm E_p)^2.$$

Donc, en portant $\alpha^{*1/2}$ contre $h\nu$, on doit obtenir des points alignés sur des droites qui rencontrent l'abscisse aux valeurs : $E_g - E_p$ et $E_g + E_p$ correspondant respectivement aux transitions avec absorption et émission de phonons. Cette méthode montre que, dans les matériaux dopés, E_g est de 0,02 à 0,03 eV plus petit que dans le germanium pur. On ne peut attribuer une valeur à E_p , car cette évaluation doit se faire dans une région où α^* est la différence très faible entre deux grandes quantités, région où la précision des mesures est insuffisante.

On peut donc conclure que, puisque le niveau de Fermi est au-dessus du bord de la bande de conduction, ce bord est au moins 0,02 à 0,03 eV plus bas par rapport à la bande de valence dans le germanium très dopé que dans le matériau pur. Cette conclusion est bien en accord avec les prédictions théoriques citées plus haut.

2. Temps de relaxation des électrons. — Le coefficient d'absorption par les électrons libres a été calculé à partir des courbes de la figure 2-4 extrapolées jusqu'à 6μ . Le but de cette extrapolation était de permettre une comparaison avec les mesures de Fan et Becker (30).

Nos valeurs et celles de Fan et Becker sont portées sur la figure 2-5 en fonction de la densité N des électrons. Lorsque $N > 10^{18}$, le coefficient d'absorption α_l semble être proportionnel à $N^{1,3}$. La formule classique pour l'absorption par électrons libres est :

$$\alpha_l = \frac{N q^2 \lambda^2}{m^* 8 \pi^2 n c^3 \tau}, \quad (2-11)$$

n : indice de réfraction,

m^* : masse effective de l'électron,

τ : temps de relaxation pour les électrons.

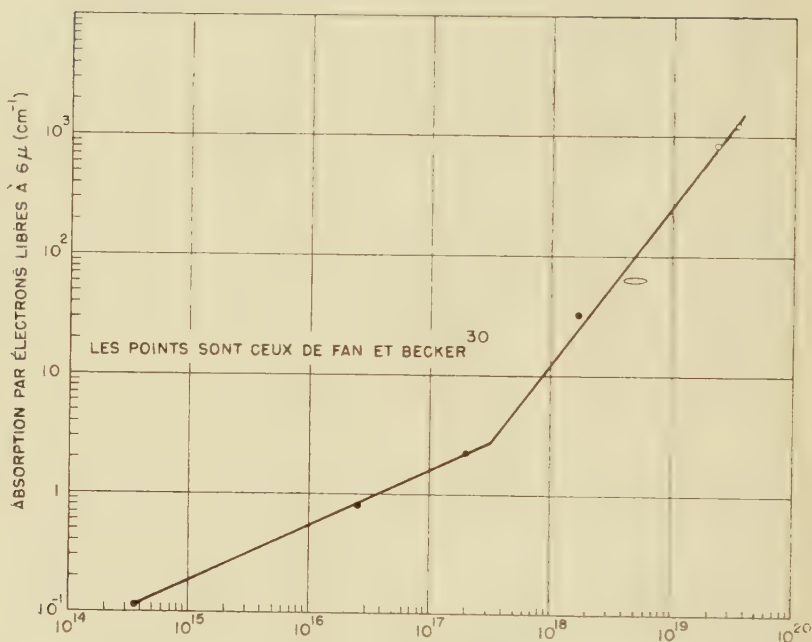


Fig. 2-5. — Variation de l'absorption par électrons libres à 6 μ en fonction de leur densité.

Un calcul de l'expression (2-II) pour $N = 3 \cdot 10^{19}$ donne :

$$\tau = 10^{-15} \text{ sec.}$$

Ce qui est à peu près le temps de relaxation obtenu à partir de la mobilité.

Les mesures de Cardona (18) fig. 2-1 montrent que m^* est proportionnel à $N^{0.2}$. Écrivons :

$$\alpha_l = aN^{1.3}$$

$$m^* = bN^{0.2}$$

$$A = \frac{q^2 \lambda^2}{8\pi^2 m^{*3}}$$

(2-II) devient :

$$aN^{1.3} = \frac{AN}{bN^{0.2} \tau N^{1.3}}$$

Donc $\tau(N)$ est proportionnel à $N^{-1/2}$.

3. Germanium dopé à l'étain. — Des mesures d'absorption ont aussi été faites sur du germanium fortement dopé à l'étain. La curiosité envers ce matériau sera justifiée plus tard, lorsque nous discuterons l'émission.

Une méthode de dopage développée par Nelson (33) consiste à couvrir une lame de germanium pur avec un alliage de plomb, étain et arsénium de germanium. Après avoir légèrement refroidi l'alliage pour recristalliser une couche mince de germanium enrichi d'étain et d'arsenic, le liquide est égoutté. Ce procédé fournit une couche mince uniforme dont la conductivité est très élevée ($n = 5,5 \cdot 10^{19}$ d'après une mesure de la résistivité par la méthode des quatre points étalonnée par d'autres moyens sur du germanium dopé à l'arsenic).

Dans nos mesures, la transmission à travers la région recristallisée a été comparée avec la transmission à travers une région vierge de la même lame de germanium. Le résultat est très surprenant car au-delà de 6μ , les deux transmissions sont identiques, sans la moindre trace d'absorption par électrons libres, jusqu'à 15μ . Donc, dans ce cas, la densité des porteurs est inférieure à 5×10^{18} .

D'autre part, au-dessous de 6μ , les spectres transmis par le spécimen pur et le spécimen dopé sont très différents. La figure 2-6 (courbe A) montre la variation de

$\log \left(\log \frac{\rho_p}{\rho_i} \right)$ avec $\log \lambda$.

On y voit une limite d'absorption à environ 6μ (0,20 eV). Cette limite d'absorption pourrait être interprétée comme étant due soit à un niveau d'impuretés profond, soit à un rétrécissement de la bande interdite par la formation de la queue des densités d'états prédite par Parmenter pour un alliage désordonné. Selon une autre interprétation, on aurait là un nouveau semi-conducteur, notamment un alliage germanium-étain.

Un tel alliage entre éléments formant des cristaux homopolaires est

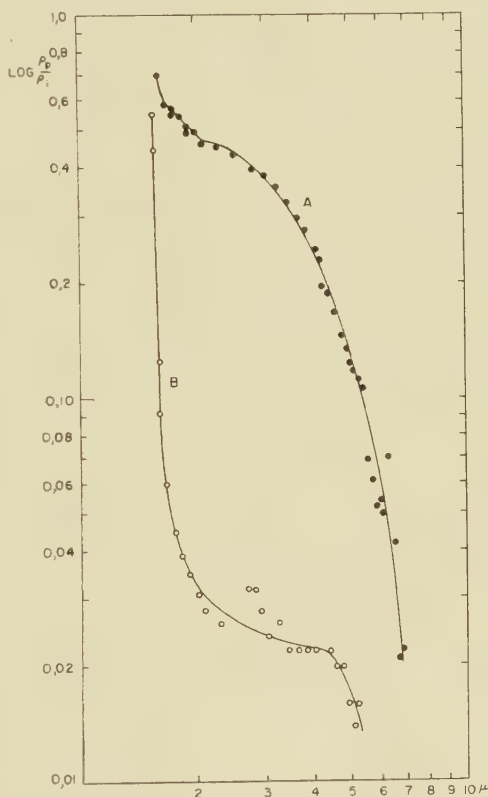


Fig. 2-6. — Absorption du germanium dopé à l'étain.

fort possible. L'alliage silicium-germanium est un bon exemple (34). L'étain gris est un semi-conducteur ayant une bande interdite de 0,08 eV (35). La solubilité de l'étain dans le germanium est de l'ordre de plusieurs pour-cent à 400° C selon le travail de Trumbore (36). Étant donné que la densité des électrons semble être au moins un ordre de magnitude plus basse que ne l'indique la mesure par la méthode des quatre pointes, la conductivité très élevée de cet alliage peut être attribuée à une mobilité très élevée des porteurs.

Afin de vérifier l'hypothèse d'une bande interdite si réduite par la présence de l'étain, un autre échantillon a été utilisé. Cet échantillon provenait d'un monocristal tiré d'une solution de germanium-étain (dans ce cas il n'y avait ni plomb ni arsenic). La composition du cristal était évaluée à environ 0,1 p. 100 atomique d'étain. La courbe $\log (\rho_p/\rho_i)$ en fonction de $\log \lambda$ (fig. 2-6, courbe B) montre une limite d'absorption au-delà de 5μ ($< 0,25$ eV) en accord avec la mesure précédente. La différence entre les courbes A et B peut être due à la différence de la concentration d'étain. Une mesure de l'échantillon B sur le spectrophotomètre Cary (fig. 2-7) montre un déplacement du minimum à $K = 000$.

La présence de l'étain ne semble pas avoir changé le réseau. En effet,

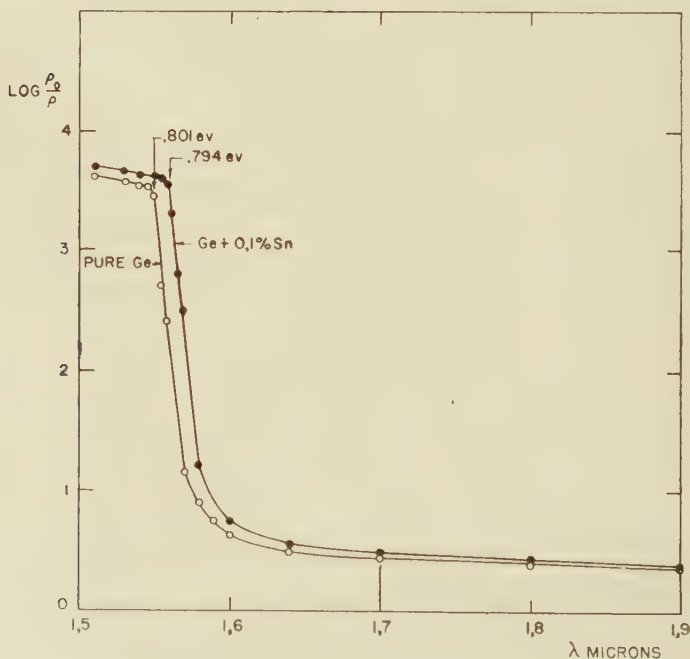


Fig. 2-7. — Densité optique du germanium dopé à l'étain.

les mesures de diffraction des rayons X indiquent que les spécimens A et B ont la même constante de réseau que le germanium pur à 0,03 p. 100 près.

C) **Spectre d'émission.** — I. **Injection par une jonction $p-n$.** —

a) **MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.** — Le spectre d'émission a été étudié à l'aide d'une sphère de Weierstrass au centre de laquelle une diode tunnel avait été construite (fig. 2-8). La région n^+ était obtenue par l'alliage d'un petit disque en plomb contenant 3,4 p. 100 d'arsenic. Après refroidissement le plomb est dissous laissant une couche de germanium très riche en arsenic ⁽¹⁾. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre de quelques microns. Ensuite une région du type p^+ est formée au centre de la région n^+ par une deuxième opération d'alliage. Une électrode annulaire ohmique est soudée autour de la jonction. Cette jonction n^+p^+

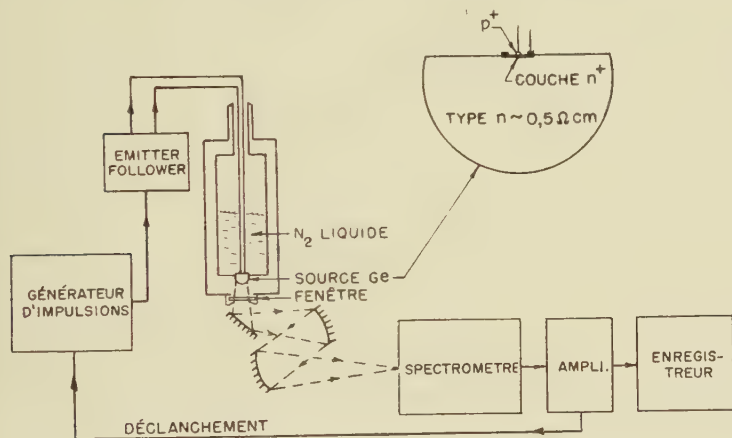


Fig. 2-8. — Dispositif expérimental.

montre l'effet Esaki (37) (fig. 2-9), ce qui est une bonne preuve de dégénérescence, l'effet Esaki n'étant pas obtenu avec du germanium ayant moins de 10^{19} atomes d'arsenic par centimètre cube.

La sphère de Weierstrass est soudée au fond d'un Dewar en métal

(1) C'était avec l'intention de faire des mesures de transmission à travers une couche recristallisée n^+ que la lamelle dopée à l'étain (voir page 356) avait été obtenue. Sans l'étain, une couche uniforme assez large ne pouvait être réalisée à partir du plomb arsénié. On ne peut donc pas utiliser les données numériques obtenues par la méthode d'absorption avec la couche dopée à l'étain pour établir une comparaison avec cette émission obtenue dans une couche sans étain.

formant ainsi simultanément une source, une fenêtre et une lentille pour les radiations que nous voulons étudier. La diode étant couverte d'azote liquide son refroidissement est très efficace. Un grand avantage de cette construction c'est que l'émission, ayant une gamme d'énergie

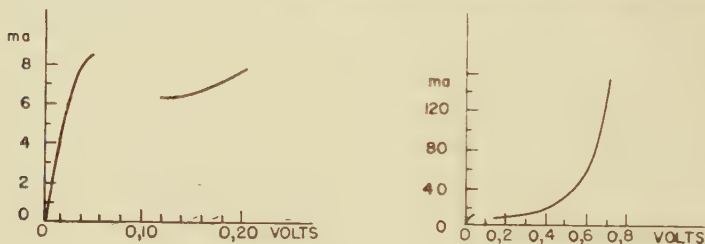


Fig. 2-9. — Caractéristique $V - I$ de la diode à 78°K .

inférieure à la bande interdite de la sphère, peut traverser toute la sphère, sans être absorbée. D'autre part, l'absorption dans la région dégénérée est très faible à cause de la minceur de cette région.

Les trous sont injectés dans la région n^+ par des impulsions de courant dans un dispositif semblable

à celui décrit dans le premier chapitre. Ce dispositif est illustré sur la figure 2-8. Un spectromètre Perkin-Elmer à double passage avec un prisme en quartz et une cellule au sulfure de plomb a été utilisé. Les deux fentes du spectromètre étaient à moitié couvertes, une technique qui élimine le faisceau parasite du premier passage.

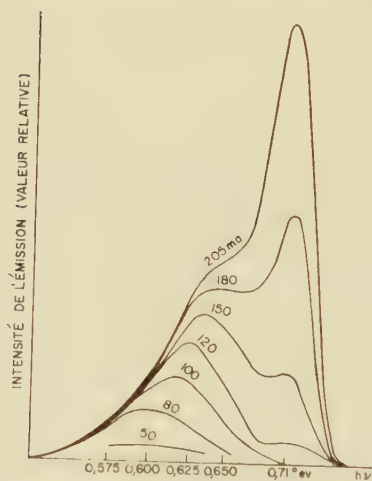


Fig. 2-10. — Spectre d'émission de la diode tunnel.

b) RÉSULTAT. — Le spectre émissif est représenté sur la figure 2-10 en une famille de courbes où le courant d'injection est le paramètre. L'émission forme deux bandes. Pour des courants inférieurs à 120 mA, seule la bande à basse énergie apparaît. La crête de cette bande se déplace de 0,59

à 0,65 eV tandis que le courant augmente. La deuxième bande reste centrée sur 0,71 eV et maintient une largeur de bande de 0,04 eV.

La crête de la première bande augmente avec la puissance 1,83 du courant jusqu'à ce que la deuxième bande apparaisse, ensuite elle aug-

mente avec la puissance 0,93. La deuxième bande augmente très rapidement avec le courant (fig. 2-11). Enfin, la queue du spectre à basse énergie semble ne pas dépendre du courant.

On doit remarquer que ce spectre diffère de celui déjà connu de la recombinaison par l'intermédiaire de centres recombinants (6) : 1° la crête de la bande à basse énergie se déplace au lieu de rester fixe comme dans le cas d'un niveau recombinant profond ; 2° cette crête obéit à une loi presque bi-moléculaire au lieu d'une loi mono-moléculaire.

c) DISCUSSION. — Nous avons supposé que la bande de conduc-

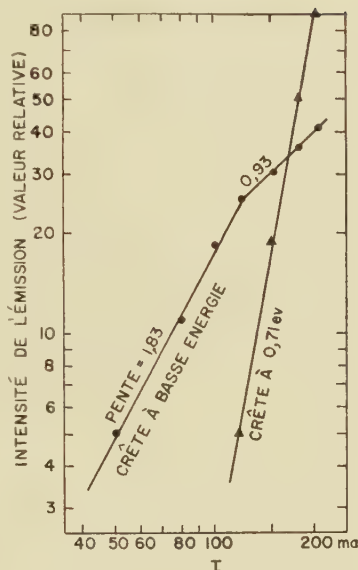


Fig. 2-11. — Variation des deux crêtes d'émission avec le courant.

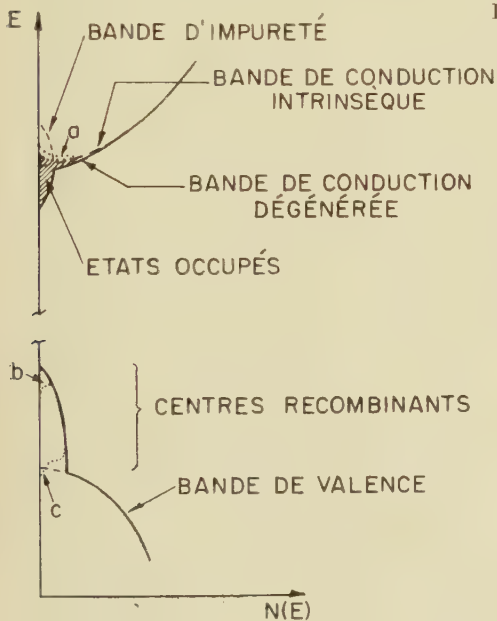


Fig. 2-12. — Diagramme des densités d'états et leur peuplement.

tion est étendue par une bande d'impureté vers des énergies plus basses que dans le germanium pur. Ceci forme une queue de densité d'états. D'autre part, nous admettons l'existence de niveaux profonds qui sont des centres recombinants formant une queue de densité d'états qui rejoint la bande de valence. Les trous peuplent préférentiellement les niveaux profonds jusqu'à un quasi-niveau de Fermi *b* (fig. 2-12). A basse température (78° K) les

recombinaisons sur les niveaux profonds sont radiatives. Le spectre d'émission décrit toutes les transitions possibles entre les électrons dans la nouvelle bande de conduction et les trous dans la nouvelle bande de valence. Donc, à faible courant, c'est-à-dire peu de trous (tous au bord de la bande) le spectre représente le peuplement de la bande de conduction dégénérée. Bien entendu, ce spectre est élargi par la distribution thermique des porteurs. Lorsque le courant augmente, la concentration des trous et des électrons grandit. Donc les quasi-niveaux de Fermi a et b s'éloignent des bords des bandes. Ceci correspond au déplacement de la première crête vers une énergie plus grande. Les états nouvellement occupés contiennent un excès $\Delta n = \Delta p$ de porteurs qui peut être comparable à la densité d'équilibre n_0 . Donc le nombre de recombinaisons par centimètre cube et par seconde qui est :

$$R = R_0 \frac{(n_0 + \Delta n)}{n_0 p_0} \Delta p \quad (2-12)$$

devient surtout un processus bi-moléculaire (Ici R_0 est le taux de recombinaisons dans l'équilibre thermique ; $n_0 = N_d$, la densité des donneurs ; p_0 est la densité des trous dans l'équilibre thermique :

$$p_0 = N_v e^{-(E_g + \xi_n)/kT}$$

où N_v est la densité d'états dans la nouvelle bande de valence, E_g est la bande interdite séparant les deux queues de densités d'états ; et Δp est la densité des trous injectés). Le taux de croissance de la première crête est, en effet, presque bi-moléculaire.

Dès que les places jusqu'à un certain niveau dans la bande de con-

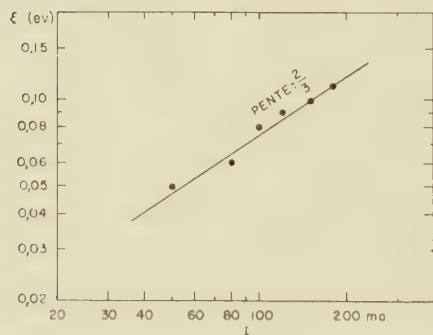


Fig. 2-13. — Variation de $(h\nu - 0,54 \text{ eV})$ avec le courant.

tion sont complètement occupées et que les places les plus élevées dans la bande de valence sont saturées de trous, le nombre de transitions entre ces deux groupes de places ne peut plus augmenter. Ceci semble bien expliquer la saturation de la queue du spectre pendant l'augmentation du courant. La région où l'émission est presque linéaire avec le courant correspond aux transitions entre les places saturées dans la bande de

conduction et les places non saturées dans la bande de valence.

Quant à l'émission à 0,71 eV, nous proposons de l'expliquer par une

soudaine augmentation des densités de places à partir de cette énergie. La croissance rapide de cette émission correspondrait à l'augmentation presque exponentielle du peuplement de ces places tandis qu'elles sont pénétrées par la queue c de la distribution de Boltzmann. En effet, la densité des trous ayant une énergie E est à peu près :

$$n = N_{\nu'}(E)e^{-(\xi_p - E)/kT}$$

lorsque $\xi_p \gg E$, ($N_{\nu'}(E)$ étant le nombre de places à l'énergie E). Dans une bande parabolique le quasi-niveau de Fermi augmente comme $I^{2/3}$, donc :

$$n = N_{\nu'}(E)e^{(E - aI^{2/3})/kT}.$$

Si l'on met le fond de la bande dégénérée à $E_g = 0,54$ eV au-dessus de la bande de valence et l'on mesure le déplacement (ξ) de la crête d'émission par rapport à 0,54 eV, c'est-à-dire $\xi = \xi_n + \xi_p - h\nu - E_g$, en fonction du courant (l'on obtient le graphique (fig. 2-13). Si le nombre de porteurs est proportionnel au courant et si les bandes sont paraboliques, la variation de ξ doit être proportionnelle à $I^{2/3}$. Ceci est évident d'après l'expression (2-1). Le fait que cette loi est obéie, agréée avec le choix de 0,54 eV pour la bande interdite à 78° K.

Vérifions que l'injection est suffisante pour produire l'émission mesurée. Un calcul d'ordre de grandeur pour le rendement de la conversion d'énergie :

$$\eta = \frac{MW_d}{W_D}.$$

M : efficacité du couplage optique de la source au détecteur,

W_d : puissance reçue par le détecteur,

W_D : puissance introduite dans la diode émettrice,

donne un rendement η de l'ordre de 10^{-4} .

Un rendement quantique émissif unitaire correspondrait à l'émission de photons par tous les électrons injectés, l'énergie des photons étant du même ordre de grandeur que la tension appliquée. Donc la densité de paires électrons-trous suffit pour maintenir l'émission.

Un autre mécanisme émissif peut être considéré : un effet tunnel qui n'est possible qu'avec l'émission d'un photon à partir d'un niveau virtuel. Ce mécanisme aurait pu expliquer le courant d'excès observé dans les diodes qui manifestent l'effet Esaki.

Dans ce cas, lorsque les bandes de part et d'autre de la jonction ne se recouvrent plus (fig. 2-14) un électron peut pénétrer la jonction par effet tunnel, mais pour rester dans la région p^+ il doit perdre l'énergie potentielle qu'il a par rapport au bord

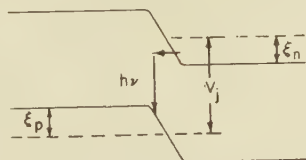


Fig. 2-14. — Effet tunnel avec émission de photon.

de la bande de valence. L'énergie émise a nécessairement une limite supérieure égale au potentiel V_j appliqué à la jonction et une limite inférieure égale à $V_j - (\xi_n + \xi_p)$. Une comparaison de la caractéristique V-I avec la crête de

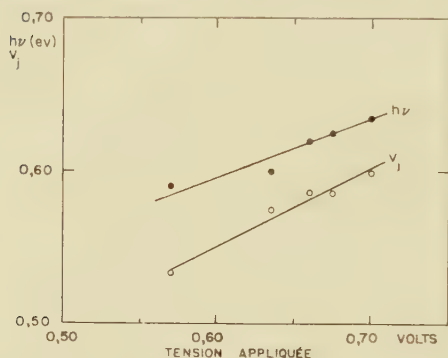


Fig. 2-15. — Comparaison de $h\nu$ à la crête avec la tension à la jonction V_j .

la bande émise (fig. 2-15) montre que cette émission a lieu à une énergie beaucoup plus grande que la tension V_j . Donc ce mécanisme ne semble pas être celui que nous avons mesuré.

2. Injection optique. — Des lamelles de germanium (épaisseur: 50μ) placées contre la fente d'entrée du spectromètre étaient illuminées par une lampe de projection (500 W) dont le faisceau traversait une cuve

à eau. Le germanium était refroidi par un jet d'air. La cuve à eau ne transmet pas les radiations au-dessous de 0,95 eV. Ainsi on peut observer la recombinaison des paires électrons-trous générées optiquement. Afin de réduire la perte des porteurs à la surface, le germanium était convenablement décapé. Le traitement final, après avoir enlevé la plupart des défauts introduits par le polissage, consistait en un court

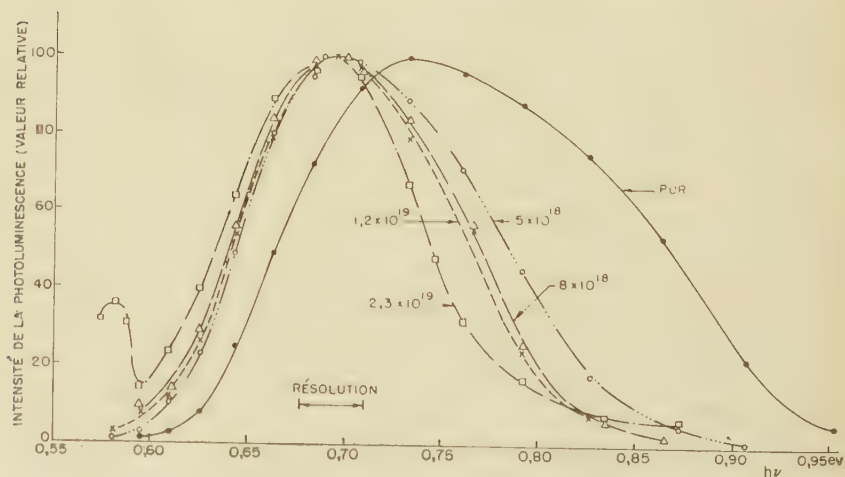


Fig. 2-16. — Photoluminescence.

décapage dans une solution qui produit une surface fortement oxydée où la recombinaison est négligeable.

Un avantage de l'injection optique, outre la simplicité du dispositif expérimental, c'est que l'on peuplé toutes les vallées et par conséquent on obtient un spectre qui s'étend à une énergie plus élevée qu'avec l'injection par une jonction. Ces spectres normalisés et corrigés pour les absorptions par l'atmosphère et par les éléments en quartz, ainsi que pour la sensibilité du détecteur PbS, sont illustrés sur la figure 2-16.

On voit que les deux bords du spectre de photoluminescence sont déplacés vers des énergies plus basses lorsque la concentration d'arsenic augmente. Ceci indique bien un rétrécissement de la bande interdite et un déplacement de toutes les vallées. La grande largeur de fente du spectromètre (résolution 0,030 eV) ne permet pas de distinguer la structure des vallées. On sait que cette méthode donne la contribution de la vallée à $K = 0$ car avec le spécimen pur, qui permet une résolution de 0,007 eV, nous avons obtenu un spectre montrant les deux bandes d'émission : celle à partir de $K = 000$ et celle de $K = 111$.

Le spécimen dopé à $2,3 \times 10^{19}$ As/cm³ présente un surcroît d'émission au-dessous de 0,58 eV. Nous avons aussi obtenu ce genre d'émission avec un autre échantillon dopé à $2,25 \times 10^{19}$ As/cm³.

On peut conclure que l'énergie de la bande de conduction est réduite de plus de 0,02 eV par la présence de plus de 5×10^{18} As/cm³ et, qu'à partir d'au plus $2,25 \times 10^{19}$ As/cm³, une queue de densité d'états se forme au-dessus de la bande de valence.

3. Injection par couche d'arrêt en surface. — Les lamelles utilisées pour l'injection optique étant pourvues d'une couche d'inversion sous

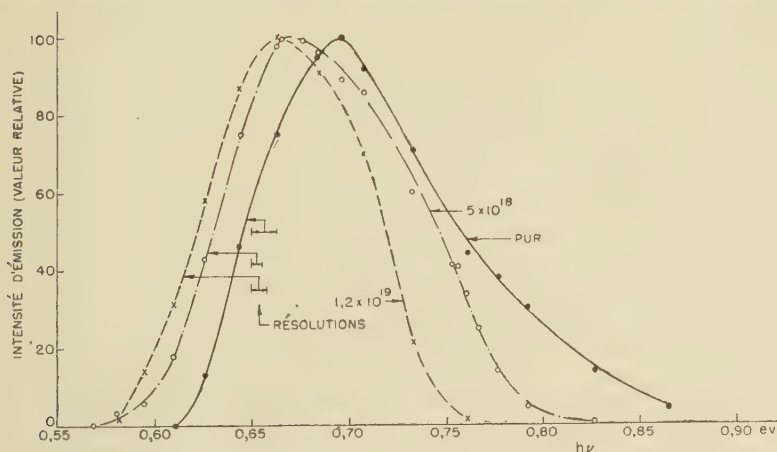


Fig. 2-17. — Injection par couche d'arrêt en surface.

l'oxyde il suffit de leur appliquer un contact métallique pour pouvoir injecter des trous. Afin de ne pas endommager l'oxyde une électrode en pâte d'argent a été peinte au centre de la lamelle de germanium. Celle-ci était montée avec de la pâte d'argent sur une rondelle métallique. On pouvait ainsi injecter des trous et examiner le spectre d'émission.

L'injection par électrode peuple préférentiellement les états proches du bord des bandes, donc on ne peut pas facilement peupler la vallée à $K = 0$.

Les spectres d'émission de trois échantillons, normalisés et corrigés pour les absorptions de l'atmosphère et du quartz sont portés sur la figure 2-17. Ici aussi on voit un déplacement du spectre vers les énergies plus basses lorsque la concentration des impuretés augmente.

D) Autres évidences pour une réduction de la bande interdite dans le germanium dégénéré. — 1. Calcul basé sur la caractéristique V-I d'une diode tunnel. — Dans une diode, le courant d'injection obéit à la formule :

$$I = I_0(e^{qV_j/kT} - 1) \quad (2-15)$$

où V_j est la tension à la jonction et I_0 est le courant dit de saturation auquel la région n contribue :

$$I_0 = q\sqrt{\frac{D}{\tau}} p_n A, \quad (2-16)$$

D : coefficient de diffusion des trous dans la région n ;

τ : durée de vie des trous dans la région n ;

p_n : densité des trous dans la région n , c'est par l'intermédiaire de ce terme que la bande interdite peut être déterminée ;

A : aire de la jonction.

La région p contribue un terme semblable, mais

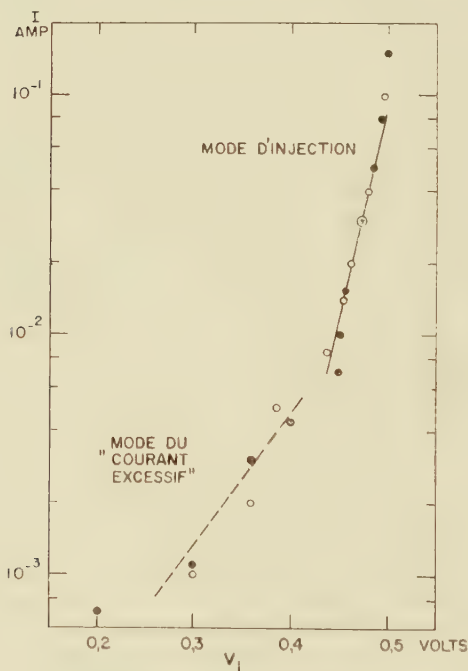


Fig. 2-18. — Caractéristique V — I d'une diode tunnel :

$V_j = V \text{ appliquée} - IR \quad (R = 0,4 \text{ ohms})$
(deux séries de mesures par impulsion).

si cette région est plus fortement dopée que la région n ce terme peut être négligé.

Nous avons mesuré la caractéristique V - I (fig. 2-18) d'une diode tunnel dont la région n contient 4×10^{19} As/cm³ et la région p : 9×10^{19} Ga/cm³. $A = 2,4 \times 10^{-5}$ cm². Dans le mode d'injection la caractéristique montre une région exponentielle dont on déduit une énergie d'activation de 0,022 eV (qui est assez proche du 0,026 eV théorique pour nous encourager à continuer cette analyse).

Il s'agit donc d'évaluer les éléments dans l'équation (2-16). Commençons par I_0 . Pour trouver I_0 on résout l'équation (2-15) en choisissant un point appartenant au mode d'injection sur la figure 2-18, soit $I = 10^{-2}$ A, $V_j = 0,445$ V. On en déduit : $I_0 = 1,3 \times 10^{-9}$ A.

D peut être estimé d'après les calculs de Conwell (38) sur l'effet du scattering par les impuretés ionisées sur la mobilité. Pour la concentration ici utilisée on trouve $D = 10$ cm²/sec environ.

τ a été choisi comme étant environ 5×10^{-9} sec, car cette valeur a été obtenue par Sommers (39) pour plusieurs autres diodes tunnel du même genre. τ est calculé à partir de deux mesures : la conductance g et la capacité C . Le principe est le suivant :

$$g = \frac{dI}{dV_j}$$

$$C = \frac{dQ}{dV_j} = \frac{d}{dV_j} \int_0^\tau I dt = \frac{d}{dV_j} (I\tau) = \tau \frac{dI}{dV_j} = \tau g$$

d'où :

$$\tau = \frac{C}{g}.$$

p_n est simplement le produit de la densité d'états N_v dans la bande de valence par leur probabilité d'occupation, puisque tous les trous sont concentrés au bord de la bande :

$$p_n = N_v e^{-(E_g + \xi_n)/kT} \quad (2-17)$$

$(E_g + \xi_n)$ est la distance entre le bord de la bande et le niveau de Fermi.

$$N_v = 2 \frac{(2\pi m_h kT)^{3/2}}{h^3}.$$

Si l'on prend $m_h = 0,3 m$, on obtient à 300° K :

$$N_v = 4 \times 10^{18}.$$

L'équation (2-16) peut être écrite :

$$E_g + \xi_n = kT \ln \left(\frac{q}{I_0} \sqrt{\frac{D}{\tau}} N_v A \right) \quad (2-18)$$

et substituant les valeurs numériques ci-dessus on obtient :

$$E_g + \xi_n = 0,62 \text{ eV.}$$

La figure 2-2 nous donne $\xi_n = 0,075 \text{ eV}$, donc :

$$E_g \approx 0,54 \text{ eV.}$$

Si au lieu de $0,026 \text{ eV}$, on avait pris pour kT la valeur $0,022 \text{ eV}$ déduite du graphique 2-18, on aurait obtenu $E_g = 0,45 \text{ eV}$.

2. Calcul basé sur la capacité d'une jonction $p-n$. — Si la région n est moins dopée que la région p , la capacité de la jonction est donnée par la formule :

$$C = \frac{A(\varepsilon q N)^{1/2}}{\sqrt{2(V_0 - V)^{1/2}}} \quad (2-19)$$

où N est la concentration des donneurs et ε la constante diélectrique ; V est la tension appliquée et V_0 le potentiel de contact défini par :

$$V_0 = E_g + \xi_n$$

puisque la charge d'espace se trouve dans la région du type n . V_0 est obtenu graphiquement en portant C^2 en fonction de V et en extrapolant la ligne droite pour trouver son intersection avec l'abscisse à $V = V_0$. La figure 2-19 représente les mesures de Chynoweth et al. (40), d'où : $V_0 = 0,59 \text{ eV}$. Avec $N_d = 2,7 \times 10^{18} \text{ As/cm}^3$, on trouve $\xi_n = 0,014 \text{ eV}$. Donc : $E_g = 0,58 \text{ eV}$.

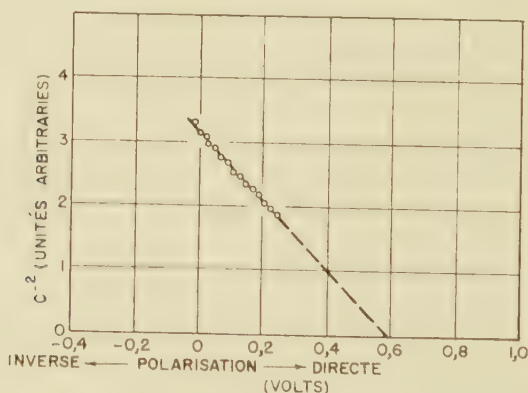


Fig. 2-19. — Variation de la capacité avec la tension appliquée Ge Type n ($0,0035 \text{ ohm/cm}$) (d'après Chynoweth (40)).

E) Autres luminescences infrarouges dans le germanium dégénéré. — Des diodes tunnel ont été construites par la méthode de double recristallisation (décrite plus haut) sur un parallélépipède de germanium muni de deux électrodes ohmiques (fig. 2-20). Une tension de polarisation est appliquée à ces électrodes et on mesure le changement du courant dû à la lumière émise par la diode tunnel. La source et le détecteur étant construits sur le même bloc de germanium, leur couplage optique est excellent. Si l'on perd la possibilité d'obtenir un spectre, par contre on gagne énormément en sensibilité, ce qui permet de faire une corrélation entre l'émission et la caractéristique V - I de la diode tunnel. Le but de cette mesure était de chercher un mécanisme émissif associé avec le courant d'excès (voir une hypothèse, p. 363). Ces expériences ont révélé une grande variété de luminescences.

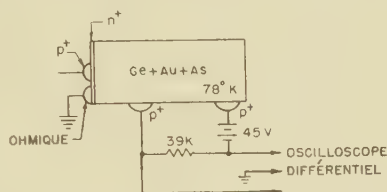


Fig. 2-20. — Structure intégrale source-détecteur.

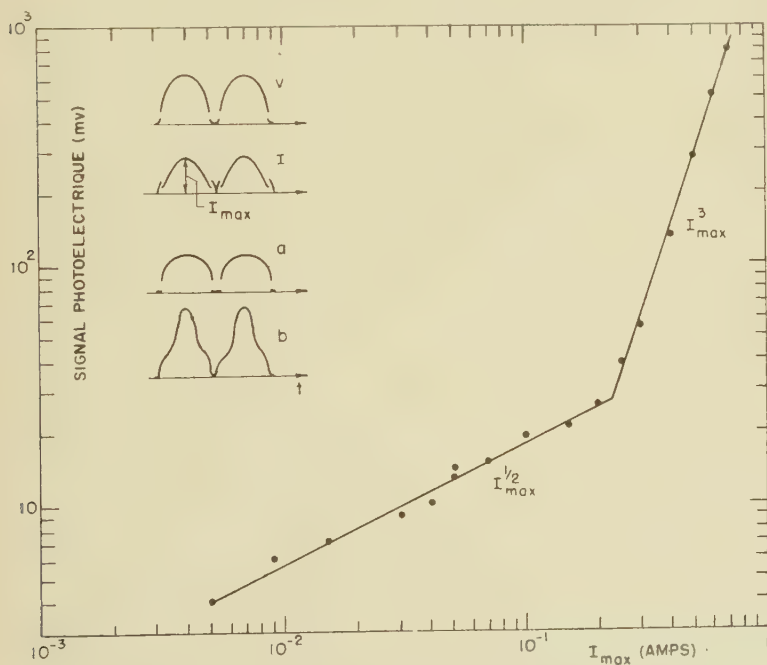


Fig. 2-21. — Comportement du spécimen « A ».

Les premières diodes étaient construites sur du germanium dopé à l'or partiellement compensé par de l'arsenic. Ce détecteur, utilisé à 78° K, est sensible à l'infrarouge jusqu'à 10 μ (0,12 eV).

Le spécimen A, dont la diode tunnel est alimentée par un courant semi-sinusoïdal (dont la valeur maximum est $I_{\max}$), donne deux sortes de luminescences : celle reproduite sur la figure 2-21 a, lorsque $I_{\max} < 100$ mA et celle de la figure 2-21 b lorsque $I_{\max} > 300$ mA. Celle-ci est une luminescence dont l'intensité grandit rapidement avec le courant. La variation de l'intensité lumineuse (nombre de photons) avec l'intensité du courant $I_{\max}$ est représentée sur la figure 2-24. On voit une région qui varie comme $I_{\max}^{1/2}$ au-dessous de 200 mA et une autre qui varie comme $I_{\max}^3$ au-dessus de 250 mA. La forme d'onde de la luminescence indique clairement que ce n'est pas un effet thermique. Un effet thermique produit un déphasage retardé de 90°. D'autre part, on voit qu'aucune luminescence n'est détectée pendant la conduction par effet tunnel. Ceci indique soit qu'il n'y a pas d'émission, soit que l'émission est inférieure à 0,12 eV pendant ce mode de conduction.

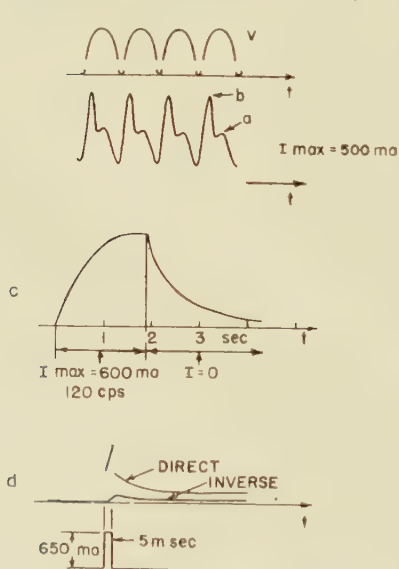


Fig. 2-22. — Comportement du spécimen « B ».

Faute de spectre, il est difficile de spéculer sur les mécanismes en jeu.

Une autre diode tunnel construite sur un détecteur dopé à l'or a révélé trois genres de luminescences :

1° Une luminescence en phase avec le courant (fig. 2-22 a).

2° Une luminescence déphasée avec une avance de $\frac{\pi}{4}$ par rapport au courant (fig. 2-22 b), et qui grandit plus rapidement que la luminescence en phase, ces deux émissions sont égales lorsque $I_{\max} = 425$ mA.

3° Une luminescence ayant une grande constante de temps : $\tau = 0,5$ sec (fig. 2-22 c, d). Son intensité est beaucoup plus grande que celle de l'émission en phase. Cette émission se produit même pendant le

régime de conduction par effet tunnel (avec les deux polarités du courant). La variation de ces trois luminescences avec le courant est portée sur la figure 2-23.

Une diode tunnel construite sur du germanium du type n (30 ohms cm

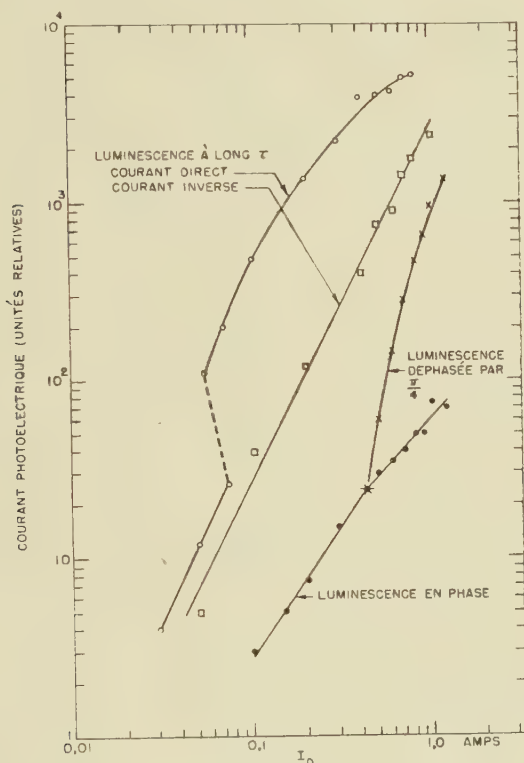
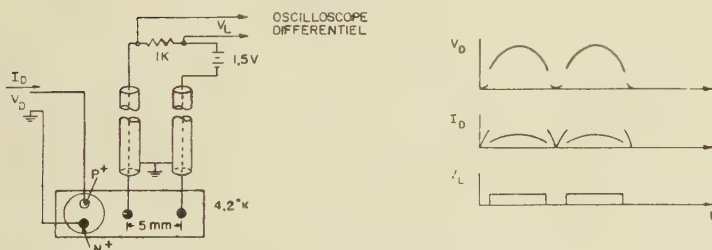


Fig. 2-23. — Caractéristique du spécimen « B ».

Fig. 2-24. — Structure source-détecteur à sensibilité : $h\nu > 0,01$ eV, et son comportement.

à 298° K) était montée comme indiqué sur figure 2-24. Le blindage des fils allant au détecteur était conçu de façon à réduire le danger d'un signal parasite (ceux-ci sont d'ailleurs faciles à identifier, par

exemple, en invertissant la polarité de l'alimentation du circuit détecteur, ce qui invertit le signal photoélectrique mais non pas le signal parasite).

Le spécimen était immergé dans l'hélium liquide ($4^{\circ}2$ K) pour déioniser les donneurs ce qui permet d'utiliser ce matériau comme détecteur d'infrarouge lointain jusqu'à environ $120\text{ }\mu$ ($0,01\text{ eV}$).

Le signal photoélectrique apparaît en même temps que le régime Esaki mais ne se produit pas pendant l'effet tunnel.

RÉSUMÉ

Nous avons étudié l'émission infrarouge due aux transitions radiatives des trous entre deux branches de la bande de valence du germanium. Les trous légers sont activés hors de leur équilibre thermique (chauffés) par le champ électrique dans la couche d'inversion lorsqu'ils arrivent à la surface.

L'effet Suhl a été utilisé pour distinguer l'émission à la surface de l'émission en volume. Une technique de balayage optique avec une sphère Weierstrass a été introduite pour choisir la région émissive. Nous avons démontré que cette émission n'est pas thermique en comparant ses propriétés à celle d'une émission purement thermique (sans injection de trous). Grâce à l'usage de jonctions « flottantes », où la recombinaison électron-trou ne peut avoir lieu, on a éliminé la possibilité que cette émission soit due à une recombinaison radiative en surface.

Le spectre émissif consiste en une bande large ayant une crête pointue à $6,6 \pm 0,1\text{ }\mu$. Ce spectre correspond, tant en forme qu'en position, au spectre calculé à partir du modèle de la bande de valence.

Enfin, nous avons découvert un nouvel effet parasite qui peut être utilisé pour mesurer l'absorption par les porteurs minoritaires.

Nous avons aussi étudié les propriétés optiques du germanium très impur ($n > 5 \times 10^{18}$). Les mesures d'absorption aussi bien que les mesures d'émission montrent que la bande interdite du germanium très impur peut être considérablement réduite par les impuretés. Une réduction de plus de $0,1\text{ eV}$ a été obtenue avec environ $2,3 \times 10^{19}$ arsenic/cm³. Cette réduction comprendrait un déplacement de $0,03\text{ eV}$ de la bande de conduction vers la bande de valence et une extension de la bande de valence par une bande de centres recombinants.

Les spectres d'absorption du germanium fortement dopé à l'arsenic montrent une absorption métallique en λ^2 des électrons libres. On a pu en déduire que le temps de relaxation des électrons est inversement proportionnel à $N^{1/2}$.

L'émission a été obtenue par injection avec une jonction, par injec-

tion optique et par injection à travers une couche d'arrêt en surface. L'injection par une jonction à basse température nous a permis de mesurer la variation de la densité des états avec l'énergie. L'injection optique aussi bien que l'absorption ont démontré que l'ensemble des vallées de la bande de conduction se déplace vers une énergie plus basse lorsque la concentration des impuretés augmente.

Nous avons confirmé la réduction de la bande interdite par des calculs basés sur des mesures électriques sur des diodes tunnel : 1° la caractéristique V-I et 2° la variation de la capacité avec la tension de polarisation.

Nous avons découvert que l'alliage germanium-étain (0,1 à environ 1 p. 100 Sn) a une limite d'absorption d'environ 0,2 eV qui pourrait représenter la largeur de la bande interdite d'un nouveau semi-conducteur (qui mérite une étude plus poussée).

Nous avons aussi découvert plusieurs nouveaux modes de luminescence infrarouge dans le germanium.

Travail du Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure et de Radio Corporation of America R. C. A. Laboratories (David Sarnoff Research Center), Princeton N. J., U. S. A.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. R. HAYNES et H. B. BRIGGS. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 647.
- (2) J. R. HAYNES. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1866.
- (3) J. R. HAYNES, M. LAX et W. F. FLOOD. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **8**, 392.
- (4) P. AIGRAIN et C. BENOIT A LA GUILLAUME. — *J. de Phys. et Radium*, 1956, **47**, 709.
- (5) C. BENOIT A LA GUILLAUME. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **243**, 704.
- (6) C. BENOIT A LA GUILLAUME. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **8**, 150; *Ann. de Phys.*, Série 13, 1959, **5**, n° 4, 1187.
- (7) A. GOSNET, O. PARODI et C. BENOIT A LA GUILLAUME. — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 1628.
- (8) C. BENOIT A LA GUILLAUME et O. PARODI. — *J. Electronics and Controls*, 1959, **6**, 356.
- (9) R. NEWMAN. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1313.
- (10) R. NEWMAN. — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1715.
- (11) F. R. KESSLER. — *Z. Naturforschung*, 1958, **13 a**, 295.
- (12) M. BERNARD. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **8**, 332.
- (13) J. PANKOVE. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **6**, 100.
- (14) R. K. WILLARDSON, T. C. HARMAN et A. C. BEER. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1512.
- (15) A. R. MOORE et W. M. WEBSTER. — *Physica*, 1954, **20**, 1046.
- (16) E. O. KANE. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1956, **1**, 83.

- (17) W. KAISER, R. J. COLLINS et H. Y. FAN. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1380.
- (18) M. CARDONA. — *Thèse*, Harvard University, 1959.
- (19) E. BURSTEIN. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 632.
- (20) P. AIGRAIN et J. DES CLOIZEAUX. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 859.
- (21) J. I. PANTCHEVNIKOFF. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 1027.
- (22) R. H. PARMENTER. — *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 587.
- (23) W. BALTESPERGER. — *Phil. Mag.*, 1953, **44**, 1355.
- (24) P. AIGRAIN. — *Physica*, 1954, **20**, 978.
- (25) F. STERN et R. M. TALLEY. — *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1638.
- (26) G. DRESSELHAUS, A. F. KIP et C. KITTEL. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 566.
- (27) S. ZWERDLING, L. ROTH et B. LAV. — *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 2207.
- (28) M. GLICKSMAN et S. M. CHRISTIAN. — *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 1278.
- (29) F. HERMAN. — *Proc. I. R. E.*, 1955, **43**, 1703.
- (30) H. Y. FAN et M. BECKER. — *Semiconducting Materials*, Butterworth Scientific Publications Ltd, 1951, 132.
- (31) H. Y. FAN, W. SPITZER et R. J. COLLINS. — *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 566.
- (32) G. G. MACFARLANE et V. ROBERTS. — *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 1714.
- (33) H. NELSON. — Communication privée.
- (34) R. BRAUNSTEIN, A. R. MOORE et F. HERMAN. — *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 695.
- (35) A. W. EWALD. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 244 a.
- (36) F. A. TRUMBORE. — *J. Electrochem. Soc.*, 1956, **103**, 597.
- (37) L. ESAKI. — *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 603.
- (38) E. M. CONWELL. — *Proc. I. R. E.*, 1952, **40**, 1327.
- (39) H. S. SOMMERS. — Communication privée.
- (40) A. G. CHYNOWETH, W. L. FELDMAN, C. A. LEE, R. A. LOGAN, G. L. PEARSON et P. AIGRAIN. — *Phys. Rev.*, 1960, **118**, 425.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Propriétés des supraconducteurs minces.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 6 octobre 1960.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

